Brest 1975

Série B
N° d'ordre : 31
N° de série: 25
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 11.717

THESE

présentée

À L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

par

Jean-Yves CALVES

CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE DE COMPLEXES FLUORES DU MOLYBDENE(VI), DU TUNGSTENE(VI), DU NIOBIUM(V) ET DU TANTALE(V).

Soutenue le 23 septembre 1975 devant la commission d'examen

Président	Mr J.E. GUERCHAIS, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale
Rapporteurs	Mr G. MARTIN, professeur à l'Université de Nantes
	Mr G. MAVEL , professeur à l'Ecole Polytechnique
Examinateurs	Mr R.P. MARTIN, professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon
	Mr R. GUGLIELMETTI, maître de conférences à l'Université de Bretagne Occidentale.

- 1975 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545814_0023

Série B
N° d'ordre : 31
N° de série: 25
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 11.717

THESE

présentée

À L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

par

Jean-Yves CALVES

CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE DE COMPLEXES FLUORES DU MOLYBDENE(VI), DU TUNGSTENE(VI), DU NIOBIUM(V) ET DU TANTALE(V).

Soutenue le 23 septembre 1975 devant la commission d'examen

Président	Mr J.E. GUERCHAIS, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale
Rapporteurs	Mr G. MARTIN, professeur à l'Université de Nantes
	Mr G. MAVEL , professeur à l'Ecole Polytechnique
Examinateurs	Mr R.P. MARTIN, professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon
	Mr R. GUGLIELMETTI, maître de conférences à l'Université de Bretagne Occidentale.

- 1975 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents,

Il m'a été agréable d'effectuer ce travail dans le laboratoire de chimie inorganique moléculaire de l'Université de Bretagne Occidentale. Monsieur le professeur J.E. GUERCHAIS a toujours suivi mes efforts avec intérêt et je lui suis reconnaissant pour ses conseils et son aide.

Messieurs G. MAVEL, professeur à l'Ecole Polytechnique et directeur du département de chimie physique de l'IRCHA, et G. MARTIN, professeur à l'Université de Nantes, ont bien voulu, malgré leurs nombreuses occupations, examiner et juger ce travail. Qu'ils acceptent mes respectueux remerciements.

Je remercie chaleureusement Messieurs R.P. MARTIN, professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon et conseiller scientifique de la direction de la recherche d'Ugine Kuhlmann, et R. GUGLIELMETTI, maître de conférences à l'Université de Bretagne Occidentale, qui ont accepté de faire partie du jury.

Que Monsieur le professeur A.J. EDWARDS et le Dr D.R. SLIM, de l'Université de Birmingham trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide qu'ils m'ont obligeamment apportée en déterminant la structure cristalline de quelques composés.

Monsieur le professeur J. RIESS et Madame M. POSTEL de l'Université de Nice m'ont fait bénéficier de leur compétence en résonance magnétique nucléaire au cours de fructueuses discussions; qu'il me soit permis de les remercier sincèrement.

Je ne saurais oublier mes compagnons du laboratoire qui ont su créer une atmosphère de franche gaieté. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sympathie.

Enfin, je tiens à remercier Madame J. L'HELGOUARC'H et le personnel de l'atelier de reprographie pour la réalisation matérielle de ce mémoire.

S O M M A I R E

pages

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I - DESCRIPTION DES COMPLEXES DE DÉPART. 7

RESULTATS ET DISCUSSION 8

PARTIE EXPERIMENTALE 19

CHAPITRE II - *CIS*-DIOXO *TRANS*-DIHALOGÉNO *CIS*-β-DICÉTONATOTUNGSTATES(VI). REDISTRIBUTION ET DIASTÉRÉOTOPIE DES HALOGÈNES 25

I. LES DIOXODIFLUOROCOMPLEXES 25

II. LES DIOXODICHLOROCOMPLEXES. REDISTRIBUTION DES HALOGENES 34

III. DIASTEREOTOPIE DES HALOGENES 40

PARTIE EXPÉRIMENTALE 45

CHAPITRE III - OXOPEROXODIFLUORO-β-DICÉTONATO-TUNGSTATES(VI). MISE EN ÉVIDENCE D'ISOMÈRES GÉOMÉTRIQUES ET OPTIQUES 50

I. CARACTERISATION ET ETUDE STEREOCHIMIQUE DES ISOMERES GEOMETRIQUES 52

pages

II. DIASTEREOTOPIE. ISOMERIE OPTIQUE 67

PARTIE EXPÉRIMENTALE 77

CHAPITRE IV - PEROXODICÉTONATONIOBATES(V) ET TANTALATES(V) 82

RESULTATS ET DISCUSSION 83

STEREOCHIMIE - CONSIDERATIONS SUR L'ORIENTATION DU GROUPEMENT PEROXO 92

PARTIE EXPÉRIMENTALE 100

CHAPITRE V - SUBSTITUTION DE LA MOLÉCULE D'EAU DES AQUOCOMPLEXES PAR DES COORDINATS MONODENTÉS. ÉTUDE COMPARATIVE DES COMPOSÉS DU MOLYBDÈNE, DU TUNGSTÈNE, DU NIOBIUM ET DU TANTALE..... 105

I. OXOPEROXOTUNGSTATES(VI) 106

II. DIOXOMOLYBDATES ET TUNGSTATES (VI) 114

III. OXOPEROXONIOBATES ET TANTALATES(V)..... 122

PARTIE EXPÉRIMENTALE 138

pages

CHAPITRE VI - ÉTUDE D'UN MODE DE COORDINATION ORIGINAL DU GROUPEMENT OXALATE ET DE QUELQUES RÉACTIONS DE REDISTRIBUTION 144

I. DESCRIPTION DES COMPLEXES 146

II. REACTIONS DE REDISTRIBUTION 150

PARTIE EXPÉRIMENTALE 161

CHAPITRE VII - PEROXYDES MOLÉCULAIRES DU NIOBIUM(V) DU TANTALE(V) ET DU TUNGSTÈNE(VI) 165

RESULTATS ET DISCUSSION 165

PARTIE EXPÉRIMENTALE 175

CONCLUSION GÉNÉRALE 180

ANALYSES ET APPAREILLAGES 185

PROPRIETES DES NOYAUX METALLIQUES IMPLIQUES DANS LES COMPLEXES

Isotopes magnétiquement actifs	Abondance naturelle (%)	Spin (unités $\frac{h}{2\pi}$)	Moment quadrupolaire électrique ($\times e.10^{-24}$ cm^2)
^{93}Nb	100	$\frac{9}{2}$	- 0,16
^{95}Mo	15,78	$\frac{5}{2}$	-
^{97}Mo	9,60	$\frac{5}{2}$	-
^{181}Ta	100	$\frac{7}{2}$	+ 4,0
^{183}W	14,28	$\frac{1}{2}$	0

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le molybdène ($4d^5 5s^1$) et le tungstène ($5d^4 6s^2$), éléments consécutifs du sous-groupe VI.B de la classification périodique, ont une chimie comparable sur bien des points à celle du niobium ($4d^4 5s^1$) et du tantale ($5d^3 6s^2$), éléments homologues du sous-groupe V.B.

L'ion métallique correspondant au degré d'oxydation maximum (couche d vide) est très stable, et présente un fort caractère d'acide dur au sens de PEARSON. La complexation se fait donc préférentiellement par des bases dures, celles dont l'atome lié au métal est peu polarisable et très électronégatif. En conséquence, les coordinats les plus souvent utilisés sont l'oxygène, le fluor, ainsi que des molécules organiques oxygénées ou azotées. Ce sont aussi ceux qui nous serviront à stabiliser ces ions métalliques.

Dans cet état d'oxydation, les "oxoespèces" sont prépondérantes et font intervenir un ou plusieurs atomes d'oxygène. Ceux-ci peuvent jouer le rôle de coordinat terminal, fixé à l'ion métallique par une liaison à caractère multiple, ou intervenir sous forme de pont entre deux ions métalliques, donnant ainsi des composés polymères souvent mal définis, et dont les structures sont des chaînes ou des cages. La chimie du niobium et du tantale est peu développée, à cause de cette tendance particulièrement marquée à l'hydrolyse.

Bien que le fluor soit un complexant de choix vis-à-vis des ions nucléaires considérés, les autres halogénures, moins stables, ont été plus étudiés, par suite d'un appareillage mal adapté à l'analyse des solides et des solutions fluorhydriques. Cependant, plusieurs oxofluorocomposés ont été caractérisés par leur formule dualistique, il y a près d'un siècle. Les renseignements concernant leur stéréochimie sont toutefois demeurés très sommaires jusqu'à cette dernière décade durant laquelle l'amélioration des techniques d'analyse, et leur application récente à la chimie inorganique moléculaire, ont permis des progrès rapides dans ce domaine. Les travaux les plus fréquemment signalés sont ceux de W.P. GRIFFITH et T.D. WICKINS, G. WILKINSON et F.A. COTTON, R. ROHMER et coll., en ce qui concerne l'utilisation de la spectrographie infrarouge et Raman, ceux de R. WEISS et D. GRANDJEAN pour la diffraction de rayons X, et enfin ceux de D.F. EVANS, W.P. GRIFFITH et L. PRATT, puis Y. BUSLAEV et coll., pour ce qui est de la résonance magnétique nucléaire.

Nous nous sommes proposé de mettre en évidence de nouveaux types de complexation du molybdène(VI), du tungstène(VI), du niobium(V) et du tantale(V) avec les coordinats oxo, peroxo, fluoro, ainsi que des bases organiques neutres ou chargées, mono, bi ou tétradentates. La stéréochimie des dérivés obtenus a été analysée par diverses techniques expérimentales, et principalement par la résonance magnétique nucléaire du proton et du fluor. L'efficacité de cette dernière méthode se trouve affirmée lors de l'étude des complexes dissous en milieu organique. Jusqu'à présent, l'essentiel des travaux portaient sur des solutions dans l'eau, l'eau oxygénée, ou l'acide fluorhydrique. Or, dans de tels solvants, les effets intermoléculaires sont fréquents (réactions de redistribution ou d'hydrolyse). Par ailleurs, ils ne permettent pas une analyse des protons, et sont peu commodes pour des examens à température variable. N'oublions pas, enfin, que la manipulation de peroxydes (objet principal de cette étude) dans un excès d'eau oxygénée, présente des dangers d'explosion .

Afin d'obtenir une plus grande solubilité en milieu non-aqueux, nous avons utilisé un gros cation organique, l'ion tétraéthyl-ammonium dans la majorité des cas. Ceci nous a permis d'isoler à partir

de solutions fluorhydriques d'oxydes ou de chlorures métalliques, des composés originaux simples ($Et_4N\{WO_2F_3(H_2O)\}$, $Et_4N\{WO(O-O)F_3(H_2O)\}$, $Et_4N\{Nb(O-O)F_4(H_2O)\}$, $Et_4N\{Ta(O-O)F_4(H_2O)\}$), solubles dans les solvants polaires non aqueux et ayant dans la sphère de coordination de l'ion nucléaire une molécule d'eau faiblement liée à ce dernier, et donc facilement substituée par des bases organiques. Dans un tel contexte, on conçoit aisément que la stoechiométrie et la stéréochimie des ions ou des composés moléculaires obtenus seront conditionnées par la structure du substrat (forme, pouvoir complexant, encombrement, charge, nombre d'atomes donneurs...).

Une forte réactivité, une grande stabilité, une solubilité exceptionnelle en milieux non aqueux confèrent à ces produits un intérêt certain, tant du point de vue fondamental que du point de vue pratique. En effet, outre l'importance des peroxydes, les complexes métalliques sont de plus en plus présents dans des domaines aussi divers que ceux de la catalyse et de la biochimie. Notons, à titre d'exemple, que le peroxyde $\{MoO(O-O)_2(HMPT)(H_2O)\}$ (ayant également une molécule d'eau labile), oxydant sélectif de doubles liaisons, est utilisé dans la séparation de produits pétroliers.

La prévision des mécanismes réactionnels nécessite la connaissance de la structure des produits en solution, ce que nous nous sommes efforcé d'établir dans ce travail. Sur la base de géométries idéales, nous nous sommes intéressé à l'aspect statique des molécules, sans toutefois négliger les propriétés dynamiques. Cependant, ceci s'est avéré difficile, notamment en ce qui concerne les complexes heptacoordinés, dont nous avons trouvé plusieurs exemples tout au long de cette étude, la substitution d'un coordinat oxo par un peroxo se traduisant par le passage de la coordinence six à la coordinence sept.

En effet, l'étude des solutions de complexes métalliques de coordination élevée donne en général peu d'informations sur leur stéréochimie. De plus, la coordinence sept est de loin, celle où les données structurales et les références bibliographiques demeurent les plus sommaires. Dans le cas d'un arrangement de sept atomes identiques autour du métal, des calculs théoriques, basés sur les répulsions électrostatiques entre coordinats ont montré qu'il existait quatre géométries limites favorisées.

Les différences d'énergie entre ces diverses formes sont minimes, les interconversions conformationnelles ne nécessitant que de très légères distorsions. En conséquence, les durées de vie dans l'état fondamental sont très faibles et, en général, on n'observe qu'une espèce moyenne, par suite d'un équilibre dynamique rapide, même aux plus basses températures accessibles. Il convient de remarquer toutefois que si les coordinats sont différents, certaines formes doivent être favorisées, et les barrières d'interconversion plus élevées. Cependant, il n'y a aucune assurance que la même géométrie prévaudra dans des états physiques différents. En particulier, l'écart d'énergie entre les divers isomères, étant du même ordre de grandeur que celle correspondant aux forces de cohésions dans les cristaux, il n'est pas étonnant d'observer une isomérisation dès la mise en solution. D'autre part, des phénomènes d'échanges intermoléculaires, faisant intervenir des processus de dissociation ou de solvatation ne peuvent pas être exclus.

Le premier chapitre sera consacré à l'étude des nouveaux ions monovalents, isolés avec le cation tétraéthylammonium, et servant de produits de départ dans les réactions chimiques considérées par la suite : $\{MoO_2F_3(H_2O)\}^-$, $\{WO_2F_3(H_2O)\}^-$, $\{WO(O-O)F_3(H_2O)\}^-$, $\{Nb(O-O)F_4(H_2O)\}^-$ et $\{Ta(O-O)F_4(H_2O)\}^-$.

L'étude de la substitution de la molécule d'eau et d'un atome de fluor de la sphère de coordination du tungstène dans l'ion $\{WO_2F_3(H_2O)\}^-$, par les bases conjuguées de β-dicétones, conduisant à la formation d'une série de chélates monovalents octaédriques de formule générale $\{WO_2F_2(dicet.)\}^-$, fera l'objet du second chapitre. Nous avons également synthétisé les nouveaux anions chlorés homologues $\{WO_2Cl_2(dicet.)\}^-$. Des réactions de redistribution entre ces deux types de complexes ont permis de mettre en évidence la formation d'espèces mixtes $\{WO_2FCl(dicet.)\}^-$, et surtout de préciser davantage la géométrie des divers composés.

Les troisième et quatrième parties se rapportent à l'étude des chélates heptacoordinés de formule $\{WO(O-O)F_2(dicet.)\}^-$, $\{Nb(O-O)F_3(dicet.)\}^-$ et $\{Ta(O-O)F_3(dicet.)\}^-$, pour lesquels divers isomères géométriques sont présents en solution. Nous montrerons que l'introduction d'un substituant asymétrique sur la dicétone entraîne la mise en évidence d'isomères optiques pour les peroxotungstates.

Le cinquième chapitre traite du remplacement de la molécule d'eau par des oxydes d'amines ou de phosphine dans les différents composés de départ.

Dans la sixième partie, nous examinerons un mode de complexation original de l'acide oxalique , dans des complexes obtenus à partir des ions de départ, le groupe C_2O_4 intervient sous forme de coordinat bis-bidenté. Des réactions de redistribution y seront également envisagées.

Des peroxocomplexes, monomères ou dimères du tungstène(VI), du niobium(V) et du tantale(V) feront l'objet de la dernière partie. Une analogie radiocristallographique entre des dérivés oxygénés, fluorés et peroxydés y sera mise en évidence.

* *

*

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une action thématique programmée par le Centre National de la Recherche Scientifique, sur le thème général "Activation de l'oxygène moléculaire".

CHAPITRE I

DESCRIPTION DES COMPLEXES DE DÉPART

INTRODUCTION

FORSTER et GOODGAME (12) ont montré, lors de l'étude de composés du nickel, que la stoechiométrie et la géométrie d'un anion complexe pouvaient être influencées par les dimensions du cation. Dans ce chapitre nous mettons en évidence un phénomène comparable avec le molybdène, le tungstène, le niobium et le tantale.

En effet, alors que les ions divalents $\{MoO_2F_4\}^{2-}$ (3), $\{WO_2F_4\}^{2-}$ (4), $\{WO(O\text{-}O)F_4\}^{2-}$ (5), $\{Nb(O\text{-}O)F_5\}^{2-}$ (5) et $\{Ta(O\text{-}O)F_5\}^{2-}$ (6) ont été synthétisés avec des cations alcalins ou alcalino-terreux, l'utilisation du tétraéthylammonium nous a permis de préparer les ions monovalents homologues, où l'un des atomes de fluor est remplacé par une molécule d'eau, soit $\{MoO_2F_3(H_2O)\}^-$, $\{WO_2F_3(H_2O)\}^-$, $\{WO(O\text{-}O)F_3(H_2O)\}^-$, $\{Nb(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}^-$ et $\{Ta(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}^-$. Remarquons toutefois que l'existence de tous ces ions (excepté le peroxoniobate), en solution aqueuse fluorhydrique, avait été suggérée par BUSLAEV et coll. (7-10). Cependant, la précipitation des solides correspondants était nécessaire, en vue de réactions chimiques ultérieures (11-13) ou de leur utilisation comme réactifs d'oxydation en milieu homogène. Alors que les tétrafluoro-molybdates et tungstates ainsi que les pentafluoroniobates et tantalates mentionnés ci-dessus, comportent une molécule d'eau de cristallisation, nous montrerons qu'il n'en est pas de même dans nos composés où le groupement OH_2 est lié au cation métallique.

Les cristaux des produits peroxydés, isolés à partir de solutions aqueuses fluorhydriques, ont été dissous en milieu organique pour une étude structurale par RMN du fluor. Quant aux dioxocomposés, ils n'ont pu être examinés par cette méthode, par suite d'une solubilité insuffisante.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Conductivité

Les conductivités molaires, de l'ordre de 150 $\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$, déterminées dans l'acétonitrile, à la concentration $10^{-3}M$, caractéristiques d'électrolytes 1:1, confirment la présence d'anions monovalents. Les valeurs attendues pour des dérivés 1:2 sont, dans les mêmes conditions, d'environ 300 $\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$.

2. Spectroscopie infrarouge

Pour tous les composés le massif caractéristique des vibrations $\nu(OH)$ de l'eau est pointé entre 3200 et 3300 cm^{-1}. L'abaissement de la fréquence de cette vibration, par rapport à celle de l'eau libre, permet de proposer la liaison du groupe OH_2 à l'ion métallique. Le rôle de l'eau est donc différent de celui qu'elle joue dans les sels tels que $K_2\{MoO_2F_4\},H_2O$ (où les vibrations $\nu(OH)$ sont pointées vers 3600 cm^{-1}), dont la structure par diffraction de rayons X a été établie par GRANDJEAN et WEISS (14).

Une attribution des principales bandes de la partie inorganique est proposée dans le tableau I, d'après les interprétations de GRIFFITH et WICKINS (15) concernant les ions complexes divalents. Cependant, dans la région 500-650 cm^{-1}, l'indexation est délicate, par suite de la superposition des bandes de vibration de valence métal-peroxyde et métal-fluor.

3. Stéréochimie des composés peroxydés

a) travaux antérieurs

Le groupement peroxo, qui est la plus petite des entités chélatantes existantes, a la propriété d'accroître la coordination de l'ion métallique, en donnant fréquemment des espèces heptacoordinées.

TABLEAU I

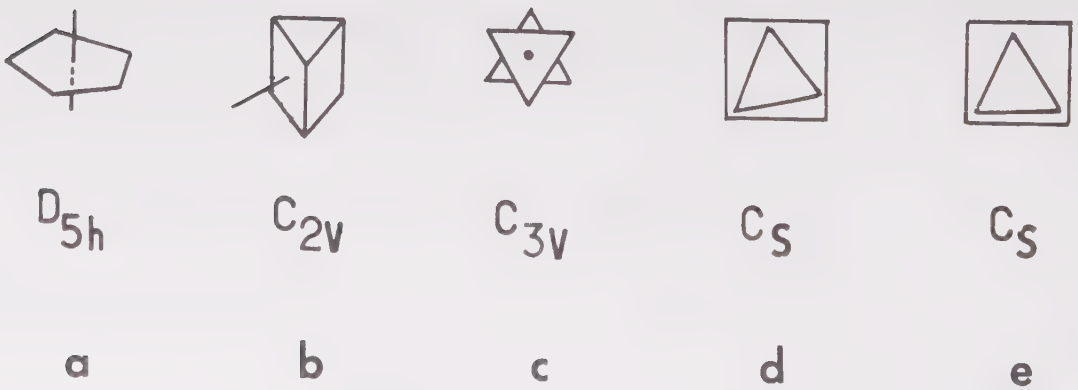
Positions (en cm^{-1}) et attributions des principales absorptions infrarouges

Composés	ν_s cis(MO_2)	ν_{as} cis(MO_2)	δ cis(MO_2)	ν(M-F)	δ(M-F) ou δ(O-M-F)
$Et_4N\{MoO_2F_3(H_2O)\}$	954 F	923 TF	383 F	575 ép. 600 l	296 TF
$Et_4N\{WO_2F_3(H_2O)\}$	967 F	900 TF	390 m	590 ép. 565 TF	290 F
	ν(O-O)	ν(MO)	ν(M<O,O>) + ν(M-F)		δ(M-F) ou δ(O-M-F)
$Et_4N\{WO(O-O)F_3(H_2O)\}$	890 TF	975 F	595 TF; 553 TF; 532 TF		264 TF
$Et_4N\{Nb(O-O)F_4(H_2O)\}$	880 TF		620 ép; 583 TF; 500 l		278 F
$Et_4N\{Ta(O-O)F_4(H_2O)\}$	862 TF		575 l ; 540 l ; 505 ép.		265 F

TF : très fort; F : fort; l : large; ép. : épaulement.

Considérant les répulsions électrostatiques entre les paires électroniques, GILLESPIE (21) a montré que, dans le cas d'un arrangement de sept coordinats identiques autour d'un ion nucléaire, trois géométries limites idéales devaient être retenues préférentiellement : la bipyramide pentagonale (D_{5h}), le prisme trigonal chapeauté (C_{2v}), l'octaèdre chapeauté (C_{3v}) (schémas Ia.b.c.). Toutes ces structures ont été mises en évidence à partir d'études radiocristallographiques par diffraction de rayons X.

Cependant, une quatrième géométrie, l'antiprisme à bases carrée et triangulaire a été également proposée pour quelques composés. Pour celle-ci, deux conformations limites sont à considérer (schémas I.d.e) suivant l'orientation relative des bases de l'antiprisme. Les trois géométries prévues par GILLESPIE ont été corroborées par un modèle mathématique différent (22) toujours purement électrostatique, mais sur la base de géométries non préconçues. Toutefois, dans ce cas, une structure supplémentaire de symétrie C_{2v} a été suggérée. Celle-ci très voisine du prisme trigonal chapeauté (C_{2v}) est obtenue par une légère déformation de la face orthogonale à l'axe C_2. Elle n'a cependant jamais été proposée, à notre connaissance, à partir d'études spectroscopiques ou radiocristallographiques.



Schémas I

Comme l'a fait remarquer MUETTERTIES (23), le résultat le plus significatif de l'analyse des forces de répulsion dans les espèces MX_7, est sans doute de montrer la faible différence d'énergie entre les diverses formes limites. Le passage de l'une à l'autre ne nécessitant que de faibles distorsions, la configuration relative n'est pas toujours définie. Les déplacements thermiques des atomes sont suffisamment grands pour permuter les positions, ce qui entraîne l'observation d'une espèce moyenne, à l'échelle du temps de RMN.

Toutefois, comme nous l'avons signalé dans l'introduction, si les coordinats sont différents, on peut prévoir que certaines formes devront être retenues préférentiellement, et que les barrières d'interconversions conformationnelles seront plus élevées. Dans ce cas, l'aspect statique des molécules peut alors être abordé par RMN. Ce problème est néanmoins limité jusqu'à présent au cas des chélates, où certains modes de déformations ne sont pas possibles. A notre connaissance, outre les peroxydes, seuls quatre complexes, dont la structure non fluctuante est accessible par RMN, ont été signalés dans la littérature : $\{ReH_3(\phi_2PCH_2CH_2P\phi_2)_2\}$ et $\{ReH_3(\phi_2AsCH_2CH_2As\phi_2)_2\}$ (24) pour lesquels les conditions d'échange lent sont atteintes vers -50°C (RMN ^1H, 300 MHz) $\{Mo(NO)(S_2CNMe_2)_3\}$ (25) et $\{TiCl_4Me(CH_2AsMe_2)_3\}$ (26) apparaissent rigides à température ambiante (RMN ^1H, 100 MHz).

En ce qui concerne les peroxydes, EVANS et coll. (27) ont examiné par RMN ^{19}F des solutions aqueuses des ions $\{WO(O-O)F_4\}^{2-}$ et $\{Ta(O-O)F_5\}^{2-}$, pour lesquels ils proposent respectivement une structure bipyramidale pentagonale (système AB_2C) et prismatique trigonale chapeautée (système AX_4). En outre, l'étude de solutions d'oxyfluorure de molybdène (28) ou de tungstène (9) de formule MO_2F_2 dans l'eau oxygénée, a permis à BUSLAEV et coll. de suggérer l'existence d'une série d'ions de formule générale $\{MO(O-O)F_n(H_2O)_{4-n}\}^{(n-2)-}$ (n = 1,2,3 ou 4, M = Mo ou W). Les diverses résonances ont été indexées sur la base d'une géométrie bipyramidale pentagonale. Pour des solutions dans l'eau oxygénée de fluoroniobates (29) et tantalates (10), ces mêmes auteurs proposent l'existence des ions $\{Nb(O-O)F_5\}^{2-}$, $\{Ta(O-O)F_5\}^{2-}$ et $\{Ta(O-O)F_4(H_2O)\}^-$, de structure prismatique trigonale chapeautée.

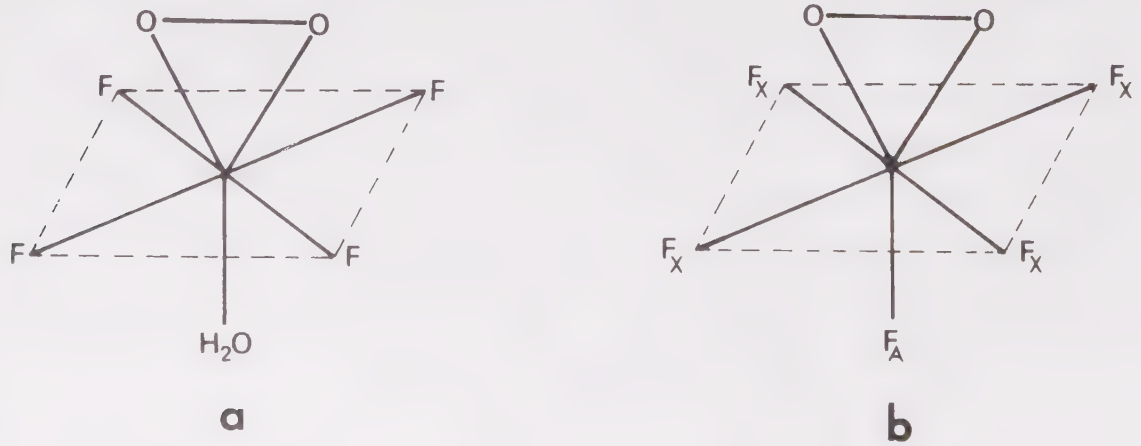
Ce sont, à notre connaissance, les seuls exemples d'espèces heptacoordinées décrites dans la littérature, dont la stéréochimie a été établie par RMN.

b) étude structurale par RMN ^{19}F

Le spectre RMN ^{19}F d'une solution dans le méthanol du peroxotungstate $Et_4N\{WO(O-O)F_3(H_2O)\}$ est un système AB_2 (fig.1). Il est remarquablement résolu, comme en témoigne la présence de huit transitions malgré la valeur élevée du rapport $\Delta\nu/J$ ($\nu_A-\nu_B/J_{AB}$ = 16). La comparaison du spectre de ce composé (fig.2 échelle différente) avec celui de tétrafluoroanion $\{WO(O-O)F_4\}^{2-}$ (fig.3) que nous avons isolé avec le cation dipropylammonium, montre la disparition du multiplet placé à champ fort. Celui-ci correspond à un atome de fluor situé en *trans* de la liaison à caractère multiple métal-oxygène terminal. L'indexation du spectre AB_2 est alors immédiate, dans le cas d'une structure bipyramidale pentagonale, toujours envisagée jusqu'à présent pour les peroxotungstates.

Des enregistrements ont été effectués, à diverses températures, comprises entre -50 et +50°C. A part une perte de résolution au-dessus de la température ambiante, on n'observe pas de phénomènes de coalescence. Ce complexe heptacoordiné serait donc rigide. Cette hypothèse sera confirmée dans le troisième chapitre, où nous discuterons la structure, sur la base des géométries idéales.

Le spectre RMN ^{19}F d'une solution dans le méthanol du complexe $Et_4N\{Ta(O-O)F_4(H_2O)\}$ ne présente qu'un singulet pointé à - 60,6 ppm par rapport à CF_3CO_2H. La largeur de ce pic restant raisonnablement constante entre -50 et +50°, nous proposons l'équivalence des quatre noyaux de fluor. La seule géométrie susceptible de convenir est alors le prisme trigonal chapeauté (schéma II.a).



Schémas II

Cette structure est également probable pour l'ion $\{Ta(O-O)F_5\}^{2-}$ (schéma II.b.). En effet, le spectre RMN de ce complexe, isolé avec le cation tétraéthylammonium, et solubilisé dans l'acétonitrile, est un système AB_4 (fig.4). Celui-ci est bien résolu et ne fait pas apparaître de processus de coalescence entre -40 et +50°.

Le spectre du complexe $Et_4N\{Nb(O-O)F_4(H_2O)\}$ ne présente qu'un singulet, comme son homologue du tantale. Sa largeur à mi-hauteur, d'environ 100 Hz, vraisemblablement attribuable à un élargissement quadrupolaire, permet tout de même d'envisager l'équivalence des quatre fluors. Nous reconsidérerons ce problème dans le quatrième chapitre, par comparaison avec des composés contenant des noyaux de fluor non équivalents.

Il convient de remarquer que dans tous les aquoanions, l'eau est peut être remplacée par le méthanol dès la mise en solution, bien qu'il n'apparaisse pas dans les solides isolés par recristallisation. Nous n'avons pu vérifier ceci, par suite d'une solubilité insuffisante dans d'autres solvants.

Figure 1 - A : système AB_2 de l'ion $\{WO(O\text{-}O)F_3(H\ O)\}^-$

J(AB) = 135 Hz; $J(WF_A)$ = 32 Hz; $J(WF_B)$ = 59 Hz.

B : spectre calculé.

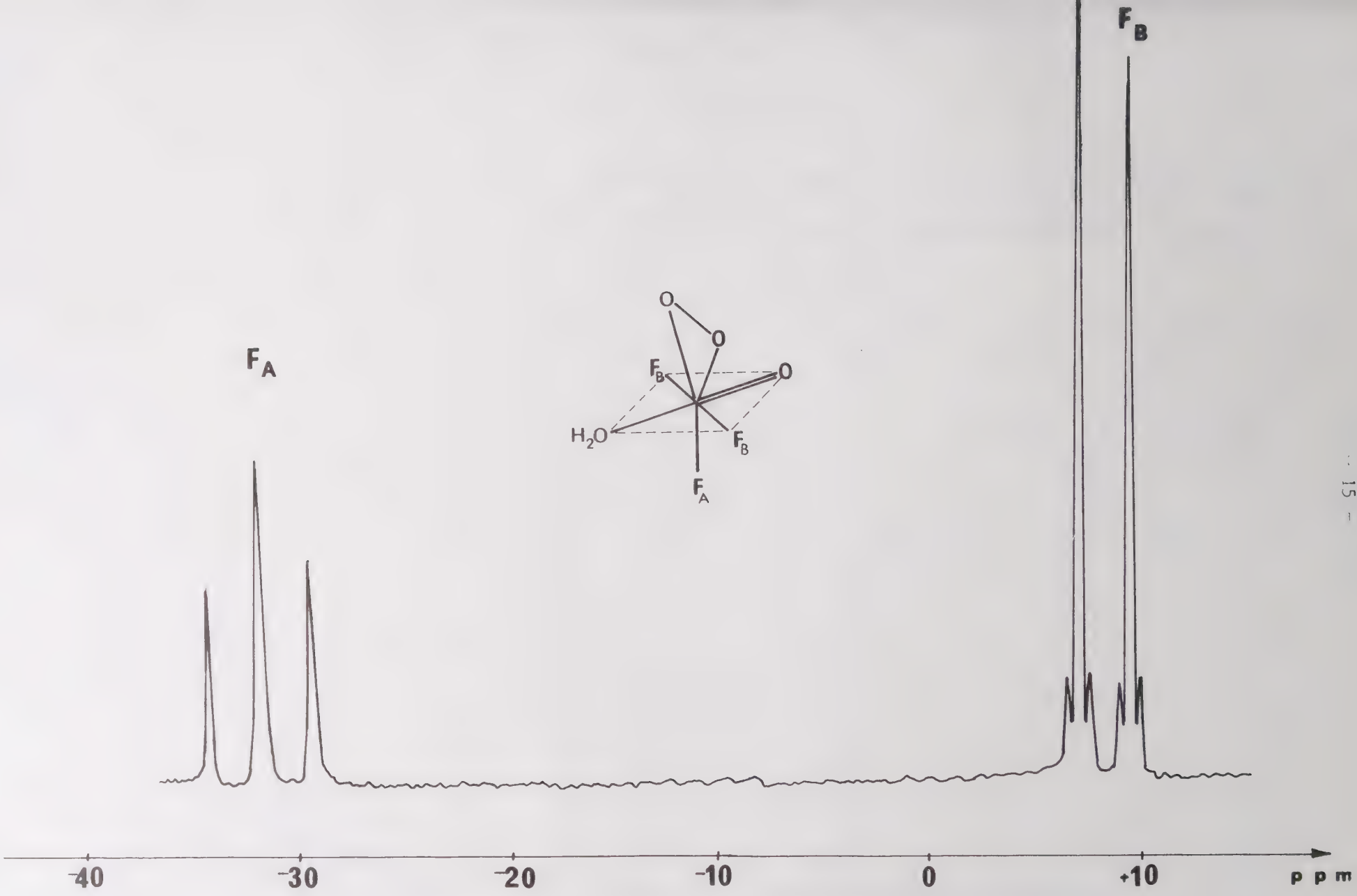
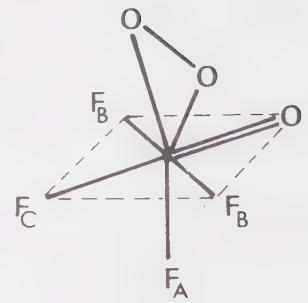


Figure 2 - Spectre RMN ^{19}F enregistré à -20° sur une solution du complexe $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(H_2O)\}$ dans le méthanol. (référence : CF_3CO_2H).



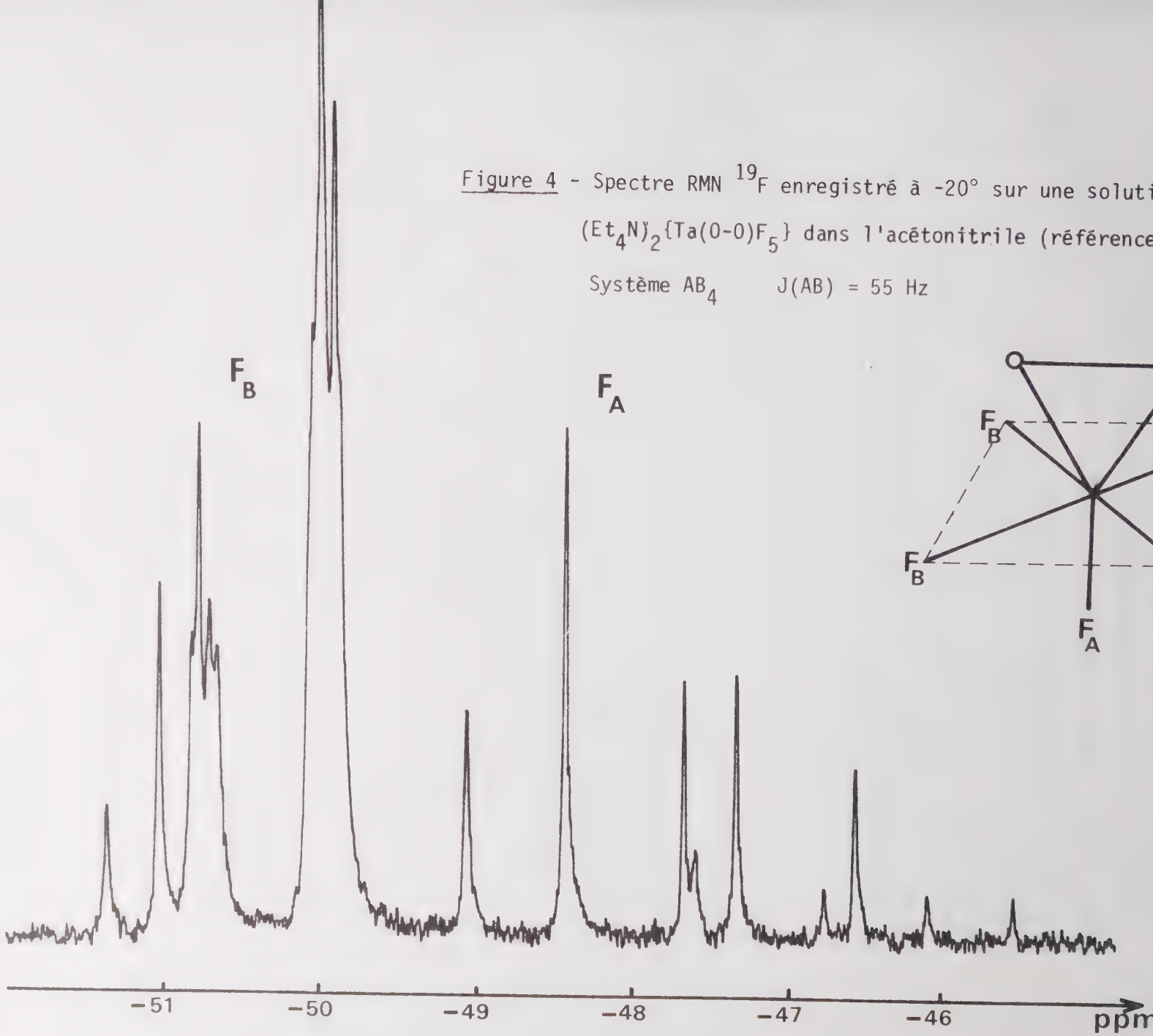
Système AB_2C

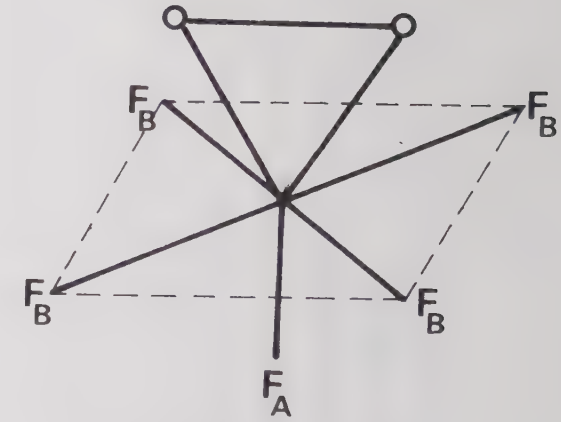
J(AB) = 119 Hz; J(AC) = 68 Hz; J(BC) = 49 Hz.

Figure 3 - Spectre RMN ^{19}F enregistré à -20° sur une solution du complexe $\{(n\text{-}pr)_2NH_2\}_2\{WO(O\text{-}O)F_4\}$ dans le méthanol. (référence : CF_3CO_2H).

Figure 4 - Spectre RMN ^{19}F enregistré à -20° sur une solution du complexe $(Et_4N)_2\{Ta(O\text{-}O)F_5\}$ dans l'acétonitrile (référence : CF_3CO_2H).

Système AB_4 J(AB) = 55 Hz





CONCLUSION

Le cation tétraéthylammonium Et_4N^+ a permis de stabiliser à l'état solide cinq anions complexes contenant une molécule d'eau dans la sphère de coordination de l'ion métallique : $\{MoO_2F_3(H_2O)\}^-$ $\{WO_2F_3(H_2O)\}^-$, $\{WO(O-O)F_3(H_2O)\}^-$, $\{Nb(O-O)F_4(H_2O)\}^-$ et $\{Ta(O-O)F_4(H_2O)\}^-$. Les structures des peroxydes ont été déterminées par comparaison à celles des anions divalents perfluorés homologues. Cependant, diverses substitutions dans la sphère de coordination de l'ion métallique, par des molécules organiques, constituant une sonde supplémentaire en RMN, permettront de discuter plus abondamment la stéréochimie dans la suite de ce mémoire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Dioxotrifluoroaquomolybdate de tétraéthylammonium

De l'anhydride molybdique MoO_3 est dissous dans l'acide fluorhydrique à 40%. On ajoute dans le rapport 1:1 du fluorure de tétraéthylammonium Et_4NF. Après évaporation sur bain de sable (40 à 50°), on obtient l'aquocomplexe blanc, qui est filtré et séché au dessicateur.

$Et_4N\{MoO_2F_3(H_2O)\}$:

Calc.% :	C	28,79	H	6,60	N	4,20	Mo 28,79
Tr.% :		29,62		6,25		4,25	28,85

2. Dioxotrifluoroaquotungstate de tétraéthylammonium

On opère à partir d'acide tungstique H_2WO_4 de la même manière que précédemment. On peut cependant utiliser du chlorure de tétraéthylammonium, bien moins onéreux que le fluorure (cf. chapitre VI).

$Et_4N\{WO_2F_3(H_2O)\}$:

Calc.% :	C	22,81	H	5,22	F	13,54	
Tr.% :		22,82		5,29		12,87	

Remarque : L'addition de chlorure de tétraéthylammonium dans le rapport 2:1 conduit au même dérivé et non au tétrafluorocomposé $(Et_4N)_2\{WO_2F_4\}$.

3. Oxoperoxotrifluoroaquotungstate de tétraéthylammonium

On procède de la même manière que pour le dioxotungstate, en ajoutant à la solution un gros excès d'eau oxygénée. Il est cependant nécessaire d'évaporer très lentement afin de limiter les risques d'explosion.

$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(H_2O)\}$:

Calc.% :	C	21,98	H	5,04	F	13,05	O"peroxo"	3,66
Tr.% :		22,08		5,06		13,04		3,6

Remarques : Comme pour le dioxocomplexe, l'addition de chlorure de tétraéthylammonium dans le rapport 2:1 conduit au même dérivé et non au composé $(Et_4N)_2\{WO(O\text{-}O)F_4\}$ *. Cependant, si on introduit le cation sous forme de dipropylamine, dans le rapport 2:1, on obtient dans les mêmes conditions le complexe* $\{(n\text{-}pr)_2NH_2\}_2\{WO(O\text{-}O)F_4\}$*. En l'absence d'eau oxygénée on isole le dioxocomplexe* $\{(n\text{-}pr)_2NH_2\}_2\{WO_2F_4\}$.

4. Peroxotétrafluoroaquoniobate de tétraéthylammonium

De l'hémipentoxyde de niobium Nb_2O_5 est dissous dans l'acide fluorhydrique à 40%. On ajoute dans le rapport 2:1 du chlorure de tétraéthylammonium (Nb_2O_5/Et_4NCl = 2) et un gros excès d'eau oxygénée. La solution, évaporée avec précautions laisse déposer de beaux cristaux jaunâtres. Ils sont filtrés et séchés au dessicateur.

$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}$:

Calc.% :	C	27,52	H	6,30	N	4,02	F	21,78	O"peroxo"	4,58
Tr.% :		27,73		6,39		4,16		21,95		4,3

5. Peroxofluorotantalates de tétraéthylammonium

On dissout du pentachlorure de tantale dans l'acide fluorhydrique On y ajoute une quantité équimolaire de chlorure de tétraéthylammonium. L'évaporation de la solution conduit à l'obtention du complexe $Et_4N\{TaF_6\}$.

Celui-ci est filtré, séché et dégazé à l'étuve à vide (60°, 15 mm Hg) pendant plusieurs jours. On le dissout dans un gros excès d'eau oxygénée. L'évaporation lente de la solution conduit à l'obtention d'un mélange des composés $Et_4N\{TaF_6\}$,$(Et_4N)_2\{Ta(O\text{-}O)F_5\}$, $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}$, et un produit non identifié. On sépare l'aquocomplexe par recristallisation dans l'acétonitrile. Le rendement, de l'ordre de 5% est amélioré jusqu'à environ 15% par évaporations successives du mélange précédent après additions d'eau oxygénée. La phase non identifiée a été obtenue sous forme de monocristaux : la détermination de sa structure cristalline par diffraction de rayons X est en cours.

$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}$:

Calc.%	:	C	21,97	H	5,03	N	3,20	F	17,39	O"peroxo"	3,66
Tr.%	:		21,91		5,00		3,34		17,32		3,5

Le peroxopentafluorotantalate de tétraéthylammonium est obtenu par addition à la solution dans l'eau oxygénée du complexe $Et_4N\{TaF_6\}$, d'une quantité équimolaire d'hydroxyde de tétraéthylammonium. Cette solution, évaporée lentement, laisse déposer une poudre cristalline blanche qui est filtrée et séchée au dessicateur.

$(Et_4N)_2\{Ta(O\text{-}O)F_5\}$:

Calc.%	:	C	33,80	H	7,04	N	4,93	F	16,72	O"peroxo"	2,81
Tr.%	:		33,50		7,54		4,76		16,18		2,7

Remarque : Pour tous les aquocomposés, après avoir séché sous vide (15 mm Hg) au dessicateur, pendant plusieurs heures, nous avons vérifié par infrarouge que la molécule d'eau est toujours présente dans la sphère de coordination des ions métalliques.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. FORSTER, D.M.L. GOODGAME, Inorg.Chem.,1965,4,717.
2. D. FORSTER, D.M.L. GOODGAME, Inorg.Chem.,1965,4,823.
3. A. PICCINI, Z.anorg.Chem.,1892,1,51.
4. A. PICCINI, Z.anorg.Chem.,1895,10,438.
5. A. PICCINI, Z.anorg.Chem.,1892,2,21.
6. C.W. BLAKE, E.F. SMITH, J.Amer.Chem.Soc.,1905,27,1140.
7. Y. BUSLAEV, S.P. PETROSYANTS, Z.Neorg.Khim.,1971,16,1330.
8. Y. BUSLAEV, S.P. PETROSYANTS, V.I. CHAGIN, Z.Neorg.Khim.,1972,17,704.
9. Y. BUSLAEV, S.P. PETROSYANTS, Z.Strukt.Khim.,1970,11,1023.
10. Y. BUSLAEV, E.G. IL'IN, V.D. KOPANEV, O.G. GAVRISH, Izv.Akad.Nauk.SSSR. (Ser.Khim.),1971,p.1139.
11. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.,1973,p.1220.
12. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, J.Less-Common Metals,1973,32,155.
13. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, J.fluorine.Chem.,1974,4,47.
14. D. GRANDEAN, R. WEISS, Bull.Soc.chim.,1967,p.3049.
15. W.P. GRIFFITH, J.Chem.Soc.,1963,p.5345.
16. W.P. GRIFFITH, J.Chem.Soc.,1964,p.5248.
17. W.P. GRIFFITH, T.D. WICKINS, J.Chem.Soc.(A),1967,p.590.
18. W.P. GRIFFITH, T.D. WICKINS, J.Chem.Soc.(A),1967,p.675.
19. W.P. GRIFFITH, T.D. WICKINS, J.Chem.Soc.(A),1968,p.397.
20. W.P. GRIFFITH, T.D. WICKINS, J.Chem.Soc.(A),1968,p.400.
21. R.J. GILLESPIE, Can.J.Chem.,1960,38,818.
22. T.A. CLAXTON, G.C. BENSON, Can.J.Chem.,1966,44,157.
23. E.L. MUETTERTIES, C.M. WRIGHT, Quart.Rev.,1967,27,109.

24. A.P. GINSBERG, M.E. TULLY, J.Amer.Chem.Soc.,1973,95,4749.
25. R. DAVIS, M.N.S. HILL, C.E. HOLLOWAY, B.F.G. JOHNSON, K.H. AL-OBAIOI, J.Chem.Soc.(A),1971,p.994.
26. R.J.H. CLARK, M.L. GREENFIELD, R.S. NYHOLM, J.Chem.Soc.(A),1966,p.1254.
27. D.F. EVANS, W.P. GRIFFITH, L. PRATT, J.Chem.Soc.,1965,p.2182.
28. Y. BUSLAEV, V.P. TARASOV, S.P. PETROSYANTS, Dokl.Akad.Nauk.SSSR (Phys.Khim),1970,193,611.
29. Y. BUSLAEV, E.G. IL'IN, V.D. KOPANEV, V.P. TARASOV, Z.Strukt.Khim., 1972,13,930.

CHAPITRE II

CIS-DIOXO *TRANS*-DIHALOGÉNO *CIS*-β-DICÉTONATOTUNGSTATES(VI)

REDISTRIBUTION ET DIASTÉRÉOTOPIE DES HALOGÈNES

INTRODUCTION

Diverses mesures spectroscopiques ont permis de proposer des formes monomères octaédriques, et possédant essentiellement les atomes d'halogène en position relative *cis* dans des dihalogéno-complexes $MX_2(dicet)_2$ du titane (1-5), de l'étain (6-11), du germanium (7), du zirconium et de l'hafnium (12,13). Avec le molybdène et le tungstène également, des acétylacétonato-composés ont été synthétisés : $Mo(acac)_3$ (14), $MoCl_2(acac)_2$ (15), $WCl_2(acac)_2$ (16), $Mo_2O_4(acac)_4$ (17), $Et_4N\{MoOCl_3(acac)\}$ (18), $MoO_2(acac)_2$ (14,19), $WO_2(acac)_2$ (20), mais leur structure n'a en général pas été déterminée et l'existence de certains d'entre eux est mise en doute.

Alors que dans le cas du molybdène(VI) BUSLAEV propose l'existence en solution fluorhydrique d'une espèce moléculaire monofluorée formulée $MoO_2F(H_2O)(acac)$ (21), nous montrons dans ce chapitre que le tungstène intervient (22) dans de nouveaux ions monovalents $\{WO_2F_2(\beta\text{-dicet})\}^-$ (β-dicet : base conjuguée d'une β-dicétone $RCOCH_2COR'$ avec $R = R' = CH_3$) $R = R' = C_6H_5$, $R = R' = CF_3$, $R = C_6H_5$ et $R' = CF_3$, $R = C_4H_3S$ et $R' = CF_3$). On précisera les positions relatives des divers coordinats dans la sphère de coordination, à l'état solide par spectrométrie infrarouge et en solution par RMN du proton et du fluor. Cette étude nous a également conduit à examiner les équilibres de redistribution des halogènes avec les nouveaux ions chlorés $\{WO_2Cl_2(\beta\text{-dicet})\}^-$. La rigidité de ces ions sera analysée par complexation d'une β-dicétone asymétrique.

I. LES DIOXODIFLUOROCOMPLEXES

Deux sortes d'ions analysés dans le premier chapitre, ont été utilisés pour la synthèse des complexes : $\{WO_2F_3(H_2O)\}^-$ avec le cation tétraéthylammonium et $\{(WO_2F_4)\}^{2-}$ avec le cation di-n-propylammonium. Avec le premier, on aboutit rapidement, avec un rendement quantitatif, à la formation de dicétonato-complexes, il n'en est pas de même avec le second. Dans le premier cas, les solides peuvent être isolés, dans le second seule l'étude en solution

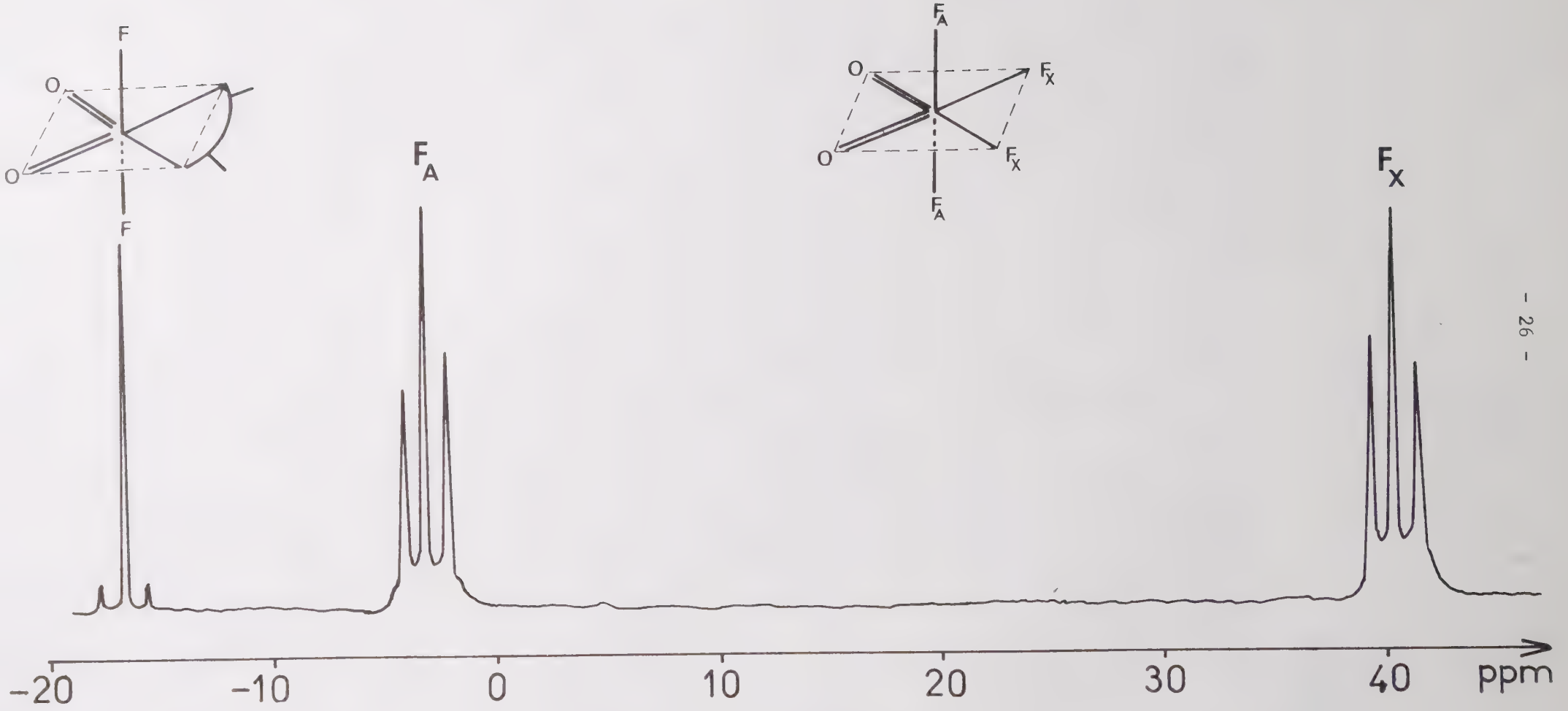


Figure 1 - Spectre RMN ^{19}F mesuré à -20°C sur une solution dans l'éthanol d'un mélange du complexe $\{(n\text{-pr})_2NH_2\}_2\{WO_2F_4\}$ et d'acétylacétone en gros excès, après chauffage à reflux d'une heure.
(référence : CH_3CO_2H).

permet de montrer la présence de difluoro-anion en équilibre avec le tétrafluoroanion de départ. Après un chauffage à reflux de plusieurs heures d'un mélange de $\{(n\text{-}pr)_2NH_2\}_2\{WO_2F_4\}$ et de dicétone dans l'éthanol, le rendement de la réaction donné par l'intégration du spectre RMN enregistré sur les solutions demeure faible (fig.1).

On constate une plus grande réactivité de l'ion $\{WO_2F_3(H_2O)\}^-$ par rapport à l'ion $\{WO_2F_4\}^{2-}$. Ceci est à attribuer selon toute vraisemblance à la présence de la molécule d'eau dans la sphère de coordination du tungstène. Cette molécule d'eau ne serait que faiblement liée à l'ion central, et serait donc labile. Notons que dans les oxocomplexes, la liaison la plus longue se situe généralement en *trans* de la double liaison ion métallique-oxygène.

Les valeurs obtenues pour la conductivité molaire, consignées dans le tableau I sont en accord avec la présence d'électrolytes 1:1 en solution dans l'acétonitrile (23).

TABLEAU I

Mesures conductimétriques effectuées à 20°C avec des solutions de concentration 10^{-3}M dans CH_3CN

Substituants R et R' de la β-dicétone	Composé	$\Delta(\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2)$
$R = R' = C_6H_5$	$(Et_4N)\{WO_2F_2(dbm)\}$	146
$R = R' = CH_3$	$(Et_4N)\{WO_2F_2(acac)\}$	166
$R = C_6H_5$; $R' = CF_3$	$(Et_4N)\{WO_2F_2(btfa)\}$	150
$R = C_4H_3S$; $R' = CF_3$	$(Et_4N)\{WO_2F_2(ttfa)\}$	147
$R = R' = CF_3$	$(Et_4N)\{WO_2F_2(hfa)\}$	187

Sur les spectres infrarouges des solides en suspension dans le nujol, on distingue les bandes d'absorption du cation, du coordinat et du groupement WO_2F_2. Une attribution est proposée dans le tableau II pour celles de ce groupement. Les deux pics pointés vers 900 cm^{-1} sont caractéristiques d'un groupement *cis*-dioxo (24). D'autre part, la présence d'une seule bande de vibration intense ν(W-F), située vers 650 cm^{-1}, permettrait d'envisager un groupement WF_2 linéaire (fig.2). L'interprétation des spectres de vibration suggère donc l'existence d'une géométrie *cis*-dioxo *trans*-difluoro à l'état solide.

TABLEAU II

Position en cm^{-1} et attribution proposée pour les principales bandes d'absorption de l'ensemble WO_2F_2 de l'octaèdre de coordination

Composé	ν(*cis* WO_2)		δ(*cis* WO_2)	ν(W-F)	δ(O-W-F)
	ν_{as}	ν_s			
$(Et_4N)\{WO_2F_2(dbm)\}$	953 TF	904 TF	370 F	558 TF	307 F
$(Et_4N)\{WO_2F_2(acac)\}$	953 TF	898 TF	370 m	567 TF	300 m
$(Et_4N)\{WO_2F_2(btfa)\}$	967 TF	915 TF	377 F	580 TF	302 F
$(Et_4N)\{WO_2F_2(ttfa)\}$	965 TF	920 TF	374 F	582 TF	305 F
$(Et_4N)\{WO_2F_2(hfa)\}$	965 TF	900 TF	385 m	560 TF	297 m

s : symétrique; as = asymétrique;
TF : très fort; F : fort; m : moyen.

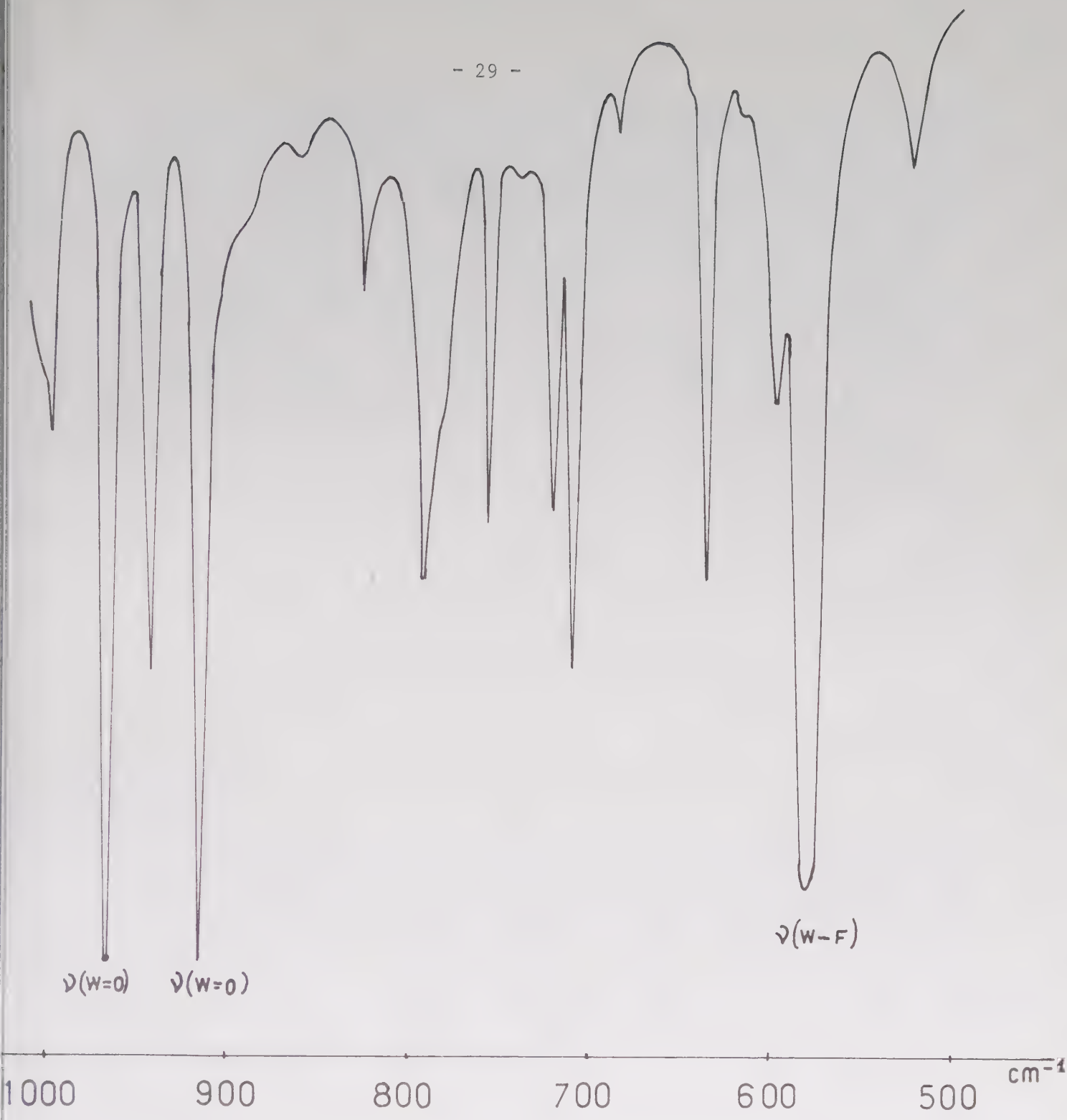


Figure 2 - Spectre infrarouge du complexe $Et_4N\{WO_2F_2(btfa)\}$

Résonance magnétique nucléaire (^{1}H) et (^{19}F)

Alors que les complexes avec le dibenzoylméthane ne sont pas suffisamment solubles pour permettre des mesures en RMN, la grande solubilité des autres composés dans l'acétonitrile (2 à 5.10^{-1}M) a permis une étude dans de bonnes conditions et à basse température. Sur les spectres RMN (^{1}H) apparaissent les pics attribuables au cation et au coordinat organique.

TABLEAU III

Spectres RMN des β-dicétones (forme énol)

	RMN ^{1}H a				RMN ^{19}F b
β-dicétone			CH_3 ou C_6H_5 c	ou C_4H_3S c	CF_3
AcacH	15,4	5,50	1,98		
BtfaH	13,2	6,75	7,62	7,97	- 0,4
TtfaH	17,0	6,62	7,20	7,92	- 1,4
HfaH	10,9	6,48			0,0

a : déplacements chimiques en ppm (solvant : CD_3CN; t = 25°C; référence : TMS).

b : déplacements chimiques en ppm (solvant : CH_3CN; t = -20°C; référence : CF_3CO_2H).

c : centre des multiplets.

Les tableaux III et IV permettent la comparaison des déplacements chimiques δ du proton et du fluor pour les molécules organiques (forme énol) et les complexes. Les faibles variations de δ observées pour les protons des radicaux méthyle, phényle et thénoyle ne prouvent pas que les dicétones sont liées à l'ion métallique. Toutefois, la disparition des signaux des protons énoliques situés entre 11 et 17 ppm suggère l'existence de deux liaisons par l'oxygène des carbonyles par suite de la formation d'un coordinat négatif. La conservation des couplages ortho-méta-para des protons des cycles phényle et thénoyle est en accord avec cette hypothèse. Le singulet attribué à la résonance du proton central (CH) pointé entre 5,5 et 6,6 ppm correspond au domaine des déplacements attendus pour des protons à caractère pseudo-aromatique, et confirme ce mode de liaison.

TABLEAU IV

Spectres RMN des ions complexes $\{WO_2F_2(dicet)\}^-$

	RMN ^1H a		RMN ^{19}F b	
Composé	H–C	CH_3 ou C_6H_5 c ou C_4H_3S c	WF_2	CF_3
$Et_4N\{WO_2F_2(acac)\}$	5,44	1,97	- 11,9	
$Et_4N\{WO_2F_2(btfa)\}$	6,60	7,55 ; 7,98	- 13,5	- 1,3
$Et_4N\{WO_2F_2(ttfa)\}$	6,47	7,13 ; 7,86	- 13,3	- 1,6
$Et_4N\{WO_2F_2(hfa)\}$	6,28		- 18,6	- 0,3
$(n\text{-}pr)_2NH_2\{WO_2F_2(acac)\}$	5,28	1,90	- 16,5	
$(n\text{-}pr)_2NH_2\{WO_2F_2(btfa)\}$	6,37	7,22 ; 7,72	- 14,4	- 1,4
$(n\text{-}pr)_2NH_2\{WO_2F_2(ttfa)\}$	6,46	7,05 ; 7,76	- 18,2	- 1,2
$(n\text{-}pr)_2NH_2\{WO_2F_2(hfa)\}$	6,07		- 26,0	- 0,5

a : déplacements chimiques en ppm (solvant : CD_3CN; t = 25°C; référence : TMS).

b : déplacements chimiques en ppm (solvant:CH_3CN; t = -20°C; référence : CF_3CO_2H).

c : centre des multiplets.

Si on admet la complexation sur l'ion métallique des β-dicétones sous forme de chélate, avec départ du proton énolique et hybridation sp^2 de l'atome de carbone en α des fonctions cétones, il reste à envisager trois ou quatre isomères géométriques, pour les ions complexes octaédriques $\{WO_2F_2(dicet)\}^-$, selon que la dicétone est symétrique ou non.

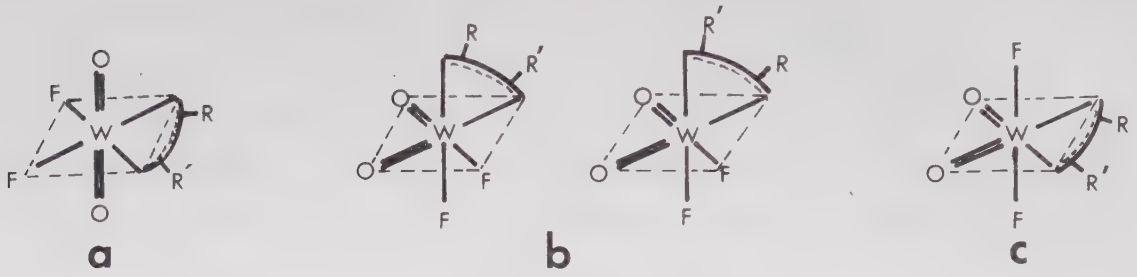
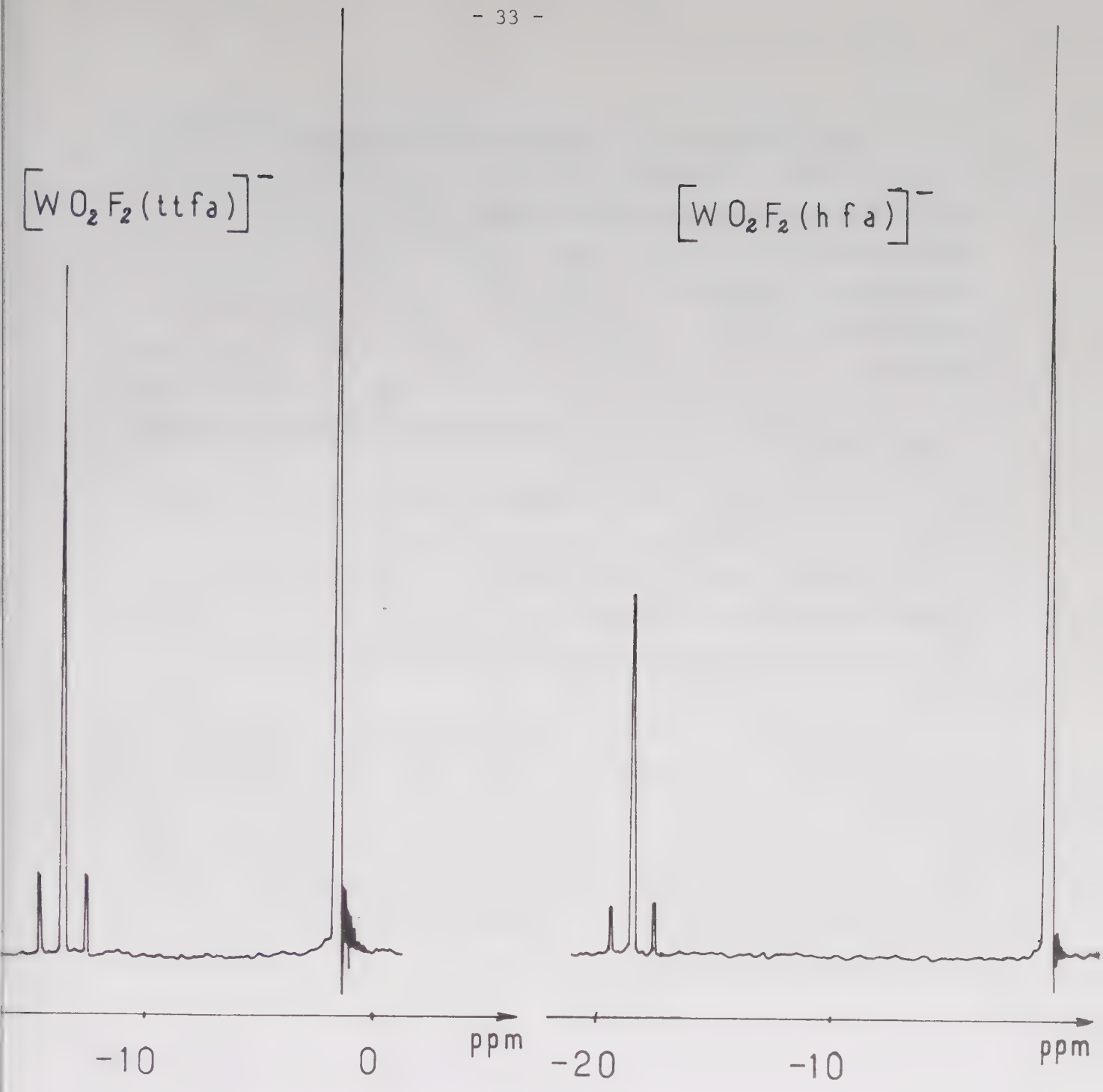


Schéma I

Les structures des composés $VO(C_6H_5COCHCOCH_3)_2$ (25) et $Cu(C_6H_5COCHCOCH_3)_2$ (26), établies par diffraction de rayons X, ont montré que les groupements phényles et les liaisons métal-dicétone sont pratiquement dans le même plan. En admettant cette conformation, les deux atomes de fluor fixés au métal sont équivalents pour une géométrie I.a (R = R') et I.c et non équivalents pour une structure de forme I.a (si R ≠ R') et I.b.

a) Cas des chélates à coordinats bidentés symétriques (acac) et (hfa)

L'apparition d'un singulet en RMN du proton, correspondant aux radicaux méthyles de l'acétylacétone permet en l'absence de phénomènes d'échanges rapides d'éliminer la forme I.b.Il en est de même pour le complexe avec hfa, dont le spectre RMN (^{19}F) ne présente également qu'un seul signal attribuable aux radicaux CF_3(fig.3). Pour ces deux ions complexes, le singulet des atomes de fluor fixés à l'ion métallique (J(W-F) = 110 Hz) observé dans un domaine étendu de température (-40°C à + 70°C), semble confirmer que la géométrie I.b ne peut être prise en considération.



ure 3 - Spectres RMN ^{19}F enregistrés à -20°C sur des solutions des complexes $Et_4N\{WO_2F_2(btfa)\}$ et $Et_4N\{WO_2F_2(hfa)\}$ dans l'acétonitrile. (référence : CF_3CO_2H).

Bien que plusieurs structures par diffraction de rayons X de dioxocomplexes du molybdène (qui sont en général isostructuraux avec ceux du tungstène) aient permis d'établir que le groupement MO_2 est angulaire à l'état solide, comme le prouvent les spectres infrarouges, l'existence d'une forme *trans* en solution peut être discutée. Si la dicétone est symétrique, il n'est pas possible de différencier en RMN les isomères *cis* et *trans*-dioxo.

b) Cas des chélates à coordinats bidentés dissymétriques (btfa et ttfa)

En absence d'échanges rapides, l'apparition d'un seul pic (fig.3), attribuable aux atomes de fluor fixés à l'ion métallique (J(W-F) = 110 Hz), même à basse température, permet d'éliminer les isomères *trans*-dioxo *cis*-difluoro I.a et *cis*-dioxo *cis*-difluoro I.b On aurait donc un groupement *cis*-dioxo *trans*-difluoro et la stéréochimie serait de la forme I.c.

D'après la figure 3, l'intensité relative des deux pics observés en RMN ^{19}F, 2:3 pour les composés avec btfa et ttfa et 1:3 pour celui avec hfa, est en accord avec la formule proposée pour les complexes.

Alors que les atomes d'halogènes sont toujours en position relative *cis* dans les dihalogéno bis(β-dicétonato)complexes du titane, de l'étain et du germanium, que la dicétone soit symétrique ou non, ils seraient en position *trans* dans nos composés.

II. LES DIOXODICHLOROCOMPLEXES - REDISTRIBUTION DES HALOGENES -

L'observation d'une seule résonance pour les méthyles de l'acétylacétone ou les CF_3 de l'hexafluoroacétylacétone, ne permettait pas, a priori, d'écarter la possibilité d'un échange rapide entre deux sites non équivalents, faisant intervenir des processus dissociatifs de dicétone (ou d'halogène) pour lesquels plusieurs possibilités pouvaient être envisagées. Pour résoudre le problème, nous avons synthétisé les chélates $Et_4N\{WO_2Cl_2(dicet)\}$ et examiné les réactions de redistribution des halogènes sur le tungstène. Nous décrirons brièvement ces nouveaux produits, puis nous analyserons les réactions d'échanges (F-Cl).

a) description des complexes

Sur les *spectres infrarouges* des solides, apparaissent les deux bandes intenses caractéristiques d'une entité WO_2 angulaire. Par contre, la présence d'une seule absorption attribuable aux vibrations de valence tungstène-chlore permet d'envisager un groupement WCl_2 linéaire. Comme pour les composés fluorés, nous suggérons l'existence d'une géométrie *cis*-dioxo *trans*-difluoro, à l'état solide. Les principales bandes d'absorption de cet ensemble sont répertoriées dans le tableau V.

TABLEAU V

Position en cm^{-1} et attribution proposée pour les principales bandes d'absorption de l'ensemble WO_2Cl_2

Composé	ν(*cis* WO_2)		δ(*cis* WO_2)	ν(W-Cl)	δ(O-W-Cl)
	ν_{as}	ν_s			
$Et_4N\{WO_2Cl_2(dbm)\}$	963 TF	902 TF	368 m	305 F	247 TF
$Et_4N\{WO_2Cl_2(acac)\}$	956 TF	903 TF	370 m	308 F	252 TF
$Et_4N\{WO_2Cl_2(btfa)\}$	961 TF	910 TF	373 m	304 F	254 TF
$Et_4N\{WO_2Cl_2(ttfa)\}$	957 TF	910 TF	372 m	305 F	250 TF

s : symétrique; as : asymétrique.

TF : très fort; F : fort; m : moyenne.

En *solution dans l'acétonitrile*, les différents composés se comportent comme des électrolytes 1:1, dont la conductivité molaire équivalente est de l'ordre de 150 $\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$, pour des concentrations égales à 10^{-3}M.

Les *spectres RMN* (tableau VI) mettent en évidence la fixation des β-dicétones à l'ion métallique sous forme de chélates bidentés monovalents

par les atomes d'oxygène des carbonyles. En absence d'échanges rapides, l'apparition d'un seul pic CH_3 ou CF_3 permet d'éliminer un arrangement *cis*-dichloro.

TABLEAU VI

Spectres RMN des ions complexes $\{WO_2Cl_2(dicet)\}^-$ dans l'acétonitrile

Composé	H | C ⟨	CH_3 ou CF_3
$Et_4N\{WO_2Cl_2(dbm)\}$	7,08	
$Et_4N\{WO_2Cl_2(acac)\}$	5,70	2,01
$Et_4N\{WO_2Cl_2(btfa)\}$	6,55	- 1,4
$Et_4N\{WO_2Cl_2(ttfa)\}$	6,66	- 1,6

^1H : t = 25°C; ref. T.M.S.

^{19}F : t = -20°C; ref. CF_3CO_2H.

b) réactions de redistribution

Nous avons enregistré les spectres RMN (^{19}F et ^1H) de mélanges des complexes $Et_4N\{WO_2F_2(dicet)\}$ et $Et_4N\{WO_2Cl_2(dicet)\}$ (dicet : btfa ou ttfa), dissous dans l'acétonitrile ou le chloroacétonitrile. Des résonances supplémentaires attribuables à une troisième espèce apparaissent : on dénombre 3 pics "CF_3", 3 pics attribuables aux protons en α des carbonyles, et 2 signaux dus à des fluors liés au métal (tableau VII). La variation des proportions relatives des deux composés mis en présence permet de montrer la formation d'une espèce mixte $Et_4N\{WO_2FCl(dicet)\}$. Celle-ci est en équilibre dynamique lent avec les deux produits qui lui ont donné naissance, conformément à l'équation (I), à laquelle correspond la constante K

$$Et_4N\{WO_2F_2(dicet)\} + Et_4N\{WO_2Cl_2(dicet)\} \rightleftharpoons 2\ Et_4N\{WO_2FCl(dicet)\} \quad (I)$$

$$K = \frac{|Et_4N\{WO_2F_2(dicet)\}||Et_4N\{WO_2Cl_2(dicet)\}|}{|Et_4N\{WO_2FCl(dicet)\}|^2}$$

TABLEAU VII

R.M.N. des mélanges 1:1 des complexes dans le chloroacétonitrile (0,5M-0,5M).

	δWF_2	$\delta WFCl$	CF_3
$Et_4N\{WO_2F_2(btfa)\}$ + $Et_4N\{WO_2Cl_2(btfa)\}$	- 14,8 J(W-F) = 110Hz	- 19,7 J(W-F)= 92Hz	- 1,6 (3 singulets)
$Et_4N\{WO_2F_2(ttfa)\}$ + $Et_4N\{WO_2Cl_2(ttfa)\}$	- 14,2 J(W-F) = 110Hz	- 19,0 J(W-F)= 92Hz	- 1,7 (3 singulets)

t = + 25°C; référence externe : CF_3CO_2H.

Remarquons le déplacement important vers les champs faibles du pic attribuable au fluor lié au métal dans le complexe mixte. Cet effet paramagnétique est tout à fait en accord avec une géométrie *trans*-dihalogéno : le remplacement d'un fluor par un chlore de pouvoir donneur π inférieur, entraîne un renforcement de l'interaction π entre l'autre fluor situé en *trans*, et le métal. Il en résulte un déblindage du signal correspondant.

Pour des mélanges équilibrés, et à une température donnée, les concentrations des trois espèces ne dépendent que des proportions relatives des complexes de départ. La composition moléculaire du mélange peut être représentée en fonction du rapport R = F/W (0 < R < 2). Elle a

TABLEAU VIII

Compositions moléculaires de mélanges équilibrés, à la température ambiante, en fonction du rapport F/W.

R = F/W	% $Et_4N\{WO_2F_2(btfa)\}$	% $Et_4N\{WO_2Cl_2(btfa)\}$	% $Et_4N\{WO_2FCl(btfa)\}$	K ± ΔK	% $Et_4N\{WO_2F_2(ttfa)\}$	% $Et_4N\{WO_2Cl_2(ttfa)\}$	% $Et_4N\{WO_2FCl(ttfa)\}$	K ± ΔK
0,40	6,0 (4,0)	67,0 (64,0)	27,0 (32,0)	0,55±0,14	7,0 (4,0)	67,0 (64,0)	26,0 (32,0)	0,69±0,07
0,50	9,5 (6,2)	59,5 (56,2)	31,0 (37,5)	0,58±0,08	10,0 (6,2)	59,0 (56,2)	31,0 (37,5)	0,61±0,04
0,66	16,0 (11,1)	48,0 (44,4)	36,0 (44,4)	0,59±0,13	16,0 (11,1)	49,0 (44,4)	35,0 (44,4)	0,64±0,06
1,00	30,5 (25,0)	30,5 (25,0)	39,0 (50,0)	0,61±0,03	30,5 (25,0)	30,5 (25,0)	39,0 (50,0)	0,61±0,04
1,33	48,0 (44,4)	17,0 (11,1)	35,0 (44,4)	0,66±0,05	49,0 (44,4)	16,0 (11,1)	35,0 (44,4)	0,64±0,04
1,50	60,0 (56,2)	10,0 (6,2)	30,0 (37,5)	0,66±0,08	59,5 (56,2)	10,5 (6,2)	30,0 (37,5)	0,69±0,10
1,60	65,0 (64,0)	8,0 (4,0)	27,0 (32,0)	0,71±0,04	67,5 (64,0)	7,0 (4,0)	25,5 (32,0)	0,72±0,04
Valeur moyenne : $\overline{K}$ = 0,64±0,02					Valeur moyenne : $\overline{K}$ = 0,65±0,020.			

Les valeurs entre parenthèses représentent les pourcentages calculés à partir d'une distribution statistique des halogènes (K = 0,25).

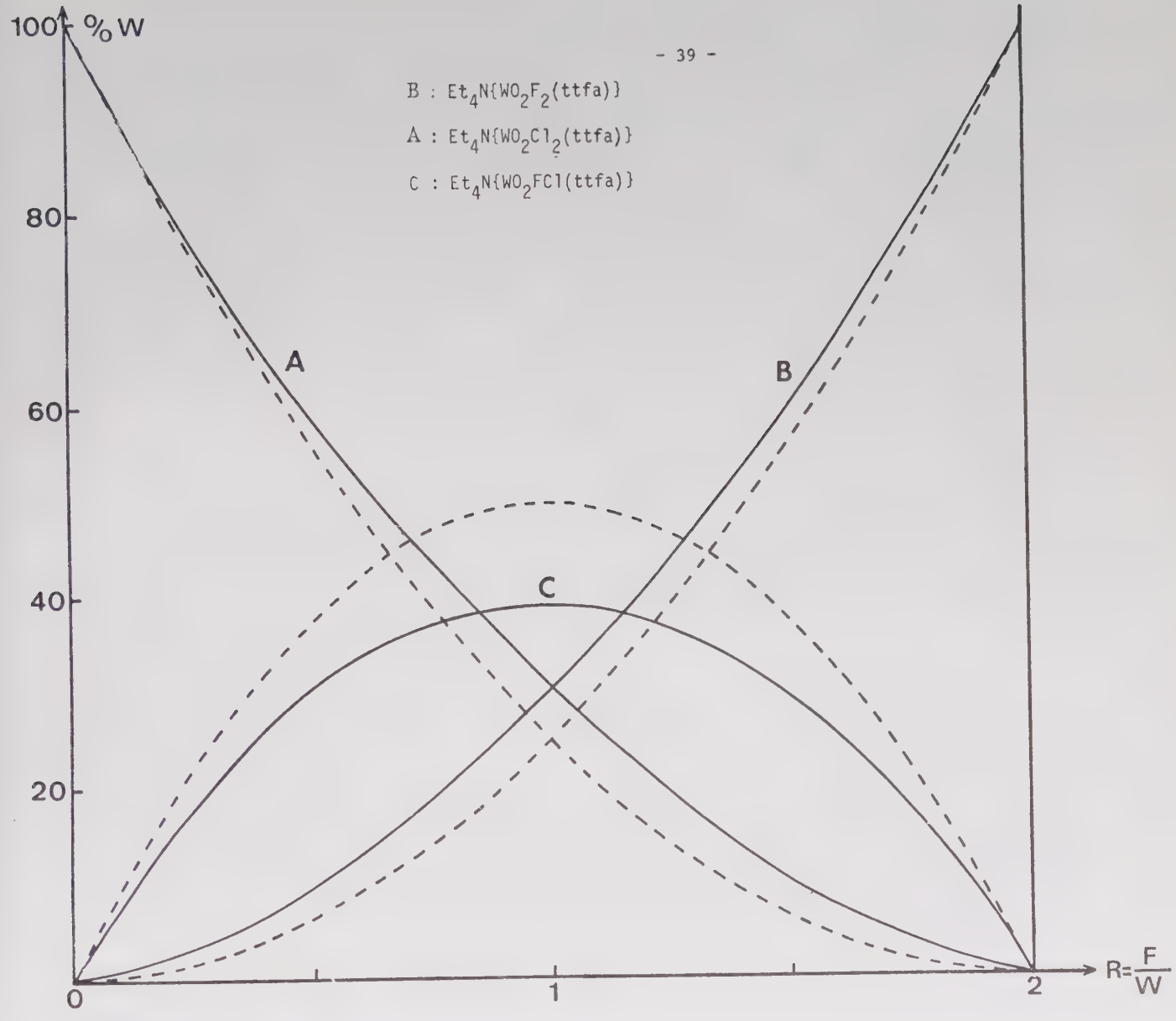


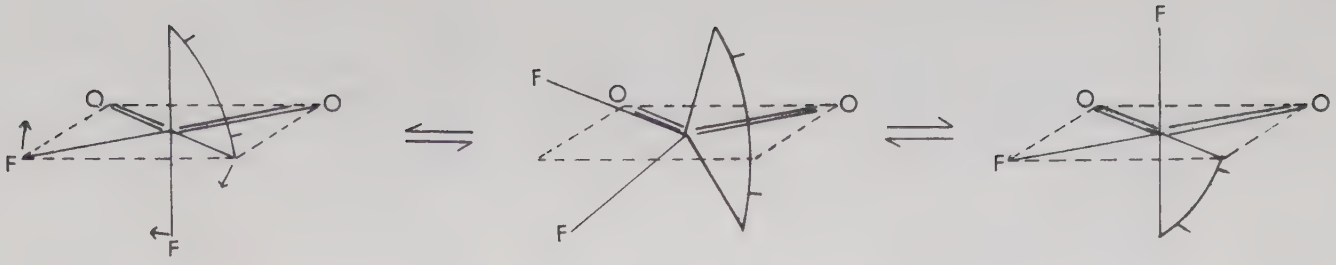
Figure 4 - Comparaison des compositions à l'équilibre, et à température ambiante, avec celles qui résulteraient d'une distribution statistique (courbes en pointillés).

été déterminée par l'intégration électronique des spectres RMN (^{19}F), à la température ambiante, pour les coordinats btfa et ttfa. Les calculs ont été effectués à partir de solutions dans le chloroacétonitrile (1 M en tungstène) permettant une meilleure solubilité que l'acétonitrile, et donc l'étude d'une gamme de rapports R plus étendue. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII. La valeur moyenne pondérée de la constante K est calculée d'après la méthode de L.C.D. GROHENWEGHE (28), appliquée à plusieurs reprises par J.R. VAN WAZER et J.G. RIESS (29-32).

La représentation graphique des compositions moléculaires mesurées à l'équilibre (fig.4) permet de mieux les visualiser et de les comparer avec celles qui résulteraient d'une distribution des halogènes au hasard. Les constantes obtenues sont égales (à l'erreur près) pour les deux complexes, et supérieures à celle attendue pour une répartition statistique des halogènes (K = 0,25). Ceci a déjà été remarqué pour d'autres fluorochlorocomplexes du phosphore (33) et du molybdène (34).

III. DIASTEREOTOPIE DES HALOGENES

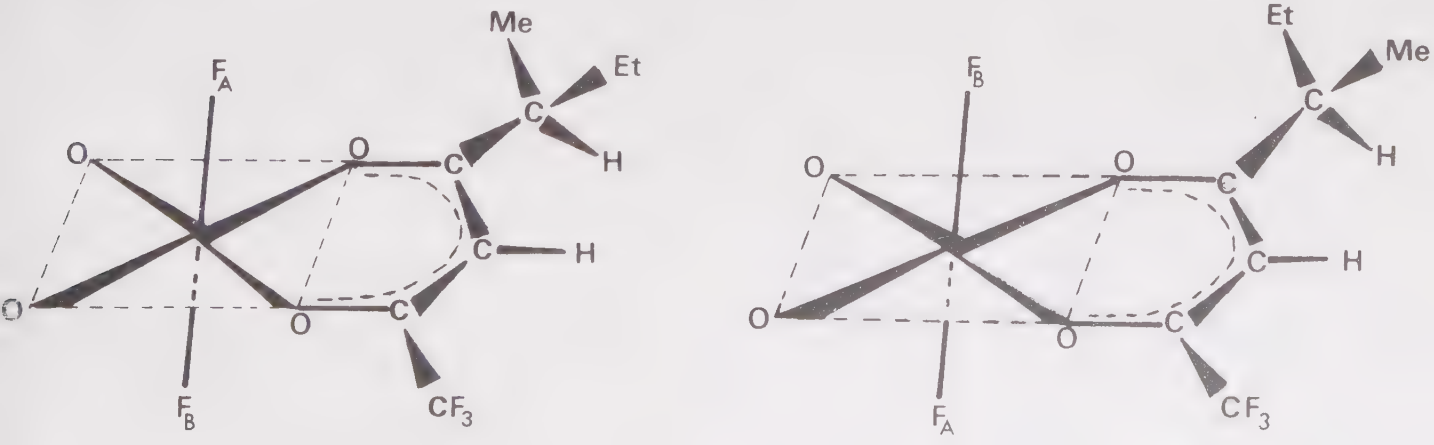
Considérant les spectres comme résultant d'une seule espèce, nous proposons l'équivalence des noyaux de fluor. Celle-ci peut toutefois résulter d'interconversions conformationnelles rapides à l'échelle du temps de la RMN, permutant les atomes de fluor, et entraînant l'observation d'une forme moyenne, phénomène bien connu pour les complexes $MX_2(dicet)_2$ (M : Ti, Sn; X : F, Cl, Br, I) (1,3,8,35,36,37). Les conditions d'échange lent n'étant peut-être pas accessibles par refroidissement, cette hypothèse ne pouvait être écartée a priori. En particulier, un mécanisme de type Ray-Dutt (38-40), conformément au schéma II pouvait convenir, était de surcroît compatible avec la rétention des couplages tungstène-fluor.



Schémas II

Pour résoudre ce problème, et corroborer la structure précédente, nous avons synthétisé et complexé une β-dicétone ayant un substituant asymétrique $CH_3CH_2CH(CH_3)COCH_2COCF_3$ (41).

Les deux atomes de fluor liés au métal sont alors rendus diastéréotopes (schémas III). Ils ne peuvent être permutés par aucune opération de symétrie, dans aucune des conformations, et perçoivent un environnement moyen différent dans des rotamères homologues, quelle que soit la vitesse de rotation du substituant autour de la liaison C asymétrique-C carbonyle. Ces deux fluors présentent alors un spectre de type AB (fig.5; J_{AB} = 99 Hz), alors qu'une seule résonance CF_3 apparaît comme précédemment. L'absence d'échanges et donc la rigidité de la molécule sont mises en évidence par le maintien de la non-équivalence des fluors même à + 70°C.



Schémas III

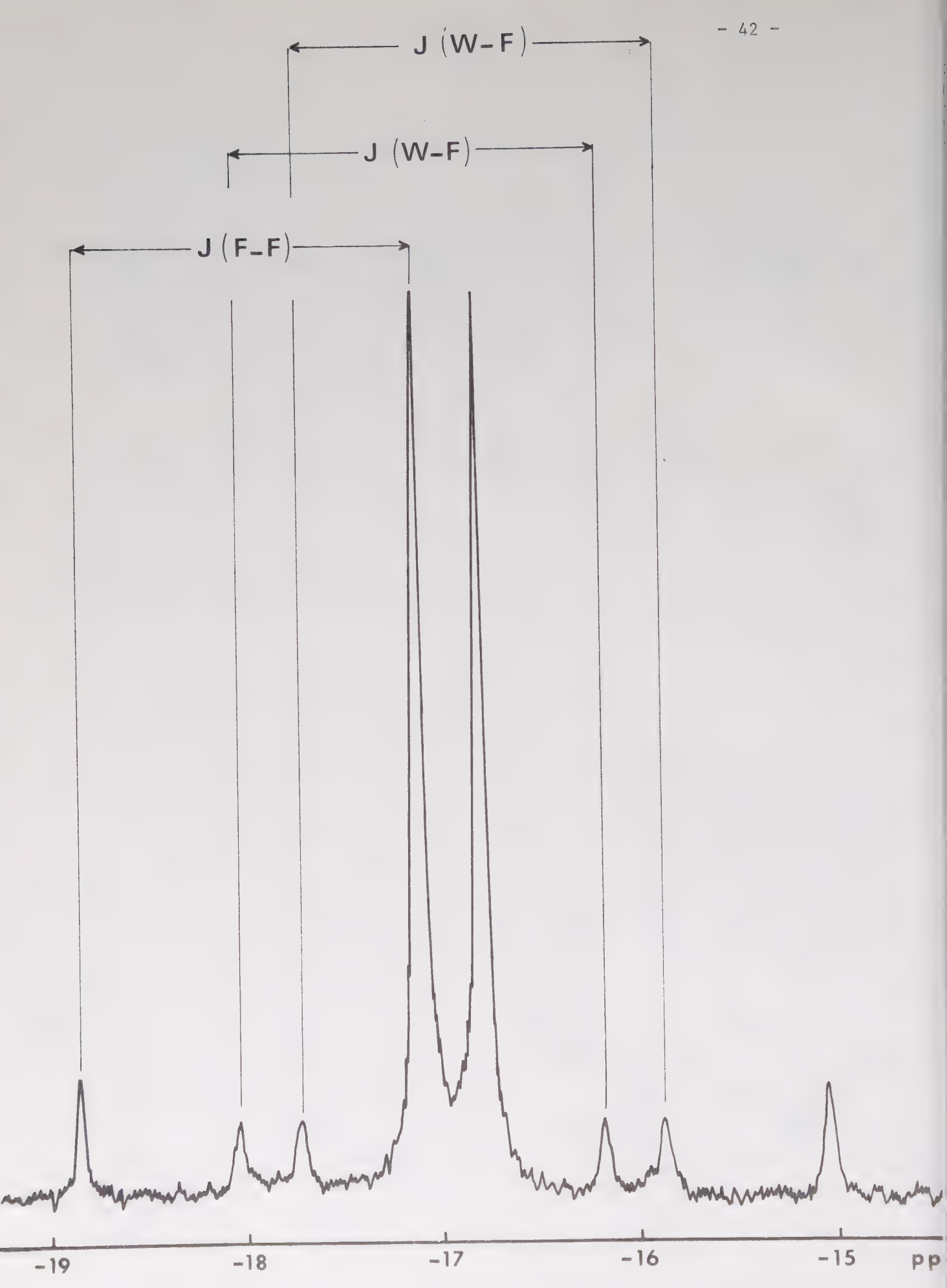


Figure 5 - Spectre RMN des atomes de fluor liés au métal dans le complexe

$Et_4N[WO_2F_2\{CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)COCHCOCF_3\}]$

(solvant : CH_3CN; t : -20°; référence : CF_3CO_2H).

L'inversion du carbone asymétrique, conduisant à la permutation des fluors A et B (schémas III), entraîne la superposition des spectres des deux énantiomères dans le mélange racémique utilisé.

Il convient de remarquer que la diastéréotopie, phénomène bien connu en chimie organique, surtout pour des protons méthyléniques de chaînes aliphatiques (42,43), n'avait jamais été mis en évidence, à notre connaissance auparavant pour des atomes liés à un métal.

CONCLUSION

Les ions dioxodihalogéno-β-dicétonatotungstates(VI) de formule générale $\{WO_2X_2(RCOCHCOR')\}^-$ ont été caractérisés à l'état solide et en solution.

La structure *cis*-dioxo *trans*-dihalogéno, suggérée par spectrographie infrarouge est confirmée par R.M.N. En effet, les deux atomes de fluor liés à l'ion métallique présentent un seul signal. La possibilité d'une équivalence fortuite, par suite de phénomènes d'échanges inter ou intramoléculaires a été écartée : les réactions de redistribution des halogènes sur le tungstène permettent de mettre en évidence la formation d'une espèce mixte en équilibre dynamique lent avec les deux ions qui lui ont donné naissance; d'autre part, la complexation par une dicétone asymétrique entraîne la présence d'halogènes diastéréotopes.

La comparaison de la géométrie des produits obtenus avec celle des anions de départ fait apparaître une plus grande réactivité des liaisons situées dans le plan de celles à caractère multiple. La position des acétylacétonates peut donc s'expliquer par un effet *trans* des liaisons métal-oxygène terminal à caractère π.

Dans les composés où n'interviennent pas d'électrons d, le recouvrement des orbitales p_π-d_π est supérieur pour deux atomes donneurs p_π placés en *cis* (l'oxygène dans notre cas, les halogènes dans les molécules $MX_2(dicet)_2$. Dans les dioxodihalogénocomplexes, les deux principaux atomes donneurs π sont les oxygènes et non pas les halogènes comme le prouvent

les positions des vibrations $\nu_s(W=0)$ et $\nu_{as}(W=0)$. Ces liaisons courtes provoquent l'apparition de liaisons plus longues situées en *trans* par rapport à elles. Celles-ci correspondraient aux acétylacétonates.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Synthèse des composés fluorés

On mélange des solutions chaudes de dioxotrifluoroaquotungstate(VI) de tétraéthylammonium et de dicétone, en léger excès, dissous dans l'acétonitrile anhydre. Un solide cristallin jaunâtre précipite presque immédiatement avec le dibenzoylméthane.

Les autres β-dicétonatocomposés sont très solubles dans l'acétonitrile et sont précipités à l'alcool après agitation de quelques minutes. On obtient des solides cristallins blancs. Le composé avec l'hexafluoroacétylacétone n'a pu donner lieu à une analyse élémentaire par suite de son instabilité mais toutes les mesures effectuées avec les solutions de celui-ci sont en faveur de sa pureté.

La β-dicétone asymétrique a été synthétisée d'après la méthode de C.H. HAUSER (41), par acylation de méthyl-2 pentanone, par l'ester éthylique de l'acide trifluoroacétique, en présence de sodium.

2. Préparation des solutions avec le cation di-n-propylammonium

Les solutions obtenues à partir de tétrafluorotungstate et des β-dicétones en large excès sont étudiées par RMN après chauffage à reflux d'une demi- heure à deux heures. Leur évaporation conduit à l'obtention de mélanges.

3. Synthèse des complexes chlorés

On dissout WCl_6, à léger reflux dans le chloroforme. On ajoute une quantité équimolaire de chlorure de tétraéthylammonium également dissous dans le chloroforme. Il précipite immédiatement un composé verdâtre, de formule mal définie (mélange de W^V et W^{VI}). A une solution de ce produit dans l'acétonitrile, préalablement filtrée, on ajoute un excès de β-dicétone On laisse évaporer doucement, à température ambiante. Au bout de quelques jours, les composés $Et_4N\{WO_2Cl_2(dicet)\}$ cristallisent sous forme de mâcles de couleur jaunâtre, signalant le passage de la totalité du tungstène au degré d'oxydation(VI).

4. Résultats analytiques

$(C_2H_5)_4N\{WO_2F_2(dbm)\}$:

Calc.% :	C	45,48	F	6,26	H	5,10	N	2,31	W 30,27
Tr.% :		44,87		6,21		5,08		2,49	30,87

$(C_2H_5)_4N\{WO_2F_2(acac)\}$:

Calc.% :	C	32,32	F	7,87	H	5,63	N	2,89	W 38,05
Tr.% :		32,03		8,11		5,54		2,95	38,47

$(C_2H_5)_4N\{WO_2F_2(btfa)\}$:

Calc.% :	C	36,08	F	15,86					W 30,68
Tr.% :		36,05		15,70					30,96

$(C_2H_5)_4N\{WO_2F_2(ttfa)\}$:

Calc.% :	C	31,75	F	15,70	S	5,29	H	4,00	
Tr.% :		31,76		15,74		5,09		3,94	

$(C_2H_5)_4N\{WO_2Cl_2(dbm)\}$:

Calc.% :	C	43,14	H	4,98	N	2,19	Cl	11,07	W 28,71
Tr.% :		43,21		4,95		2,30		11,12	28,64

$(C_2H_5)_4N\{WO_2Cl_2(acac)\}$:

Calc.% :	C	30,25	H	5,27	N	2,71	Cl	13,74			
Tr.% :		31,26		5,78		3,17		14,65			

$(C_2H_5)_4N\{WO_2Cl_2(btfa)\}$:

Calc.% :	C	34,20	H	4,14	N	2,21	Cl	11,22	F	9,02	
Tr.% :		33,43		4,34		2,20		12,50		8,63	

$(C_2H_5)_4N\{WO_2Cl_2(ttfa)\}$:

Calc.% :	C	30,08	H	3,76	N	2,19	Cl	11,12	F	8,93	S	5,01
Tr.% :		30,13		3,80		2,17		11,05		9,42		5,14

5. Réactions de redistribution

Les échantillons ont été préparés par pesée des réactifs directement dans les tubes RMN, et addition de chloroacétonitrile sec. Les réactions sont effectuées à température ambiante et l'équilibre est atteint en moins d'une heure. Des enregistrements réalisés sur des solutions conservées six mois à température ambiante (et à l'abri de la lumière afin d'éviter la réduction du tungstène) ne font pas apparaître de variations des concentrations relatives des espèces.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.C. FAY, R.J. LOWRY, Inorg.Chem.,1967,6,1512.
2. N. SERPONE, R.C. FAY, Inorg.Chem.,1969,8,2379.
3. R.C. FAY, R.N. LOWRY, Inorg.Nucl.Chem.Lett.,1967,3,117.
4. D.G. BRADLEY, C.E. HOLLOWAY, Chem.Comm.,1965,p.284.
5. D.G. BRADLEY, C.E. HOLLOWAY, J.Chem.Soc.(A),1969,p.282.
6. M. COX, J. LEWIS, R.S. NYHOLM, J.Chem.Soc.,1964,p.6113.
7. J.A.S. SMITH, E.J. WILKINS, J.Chem.Soc.(A),1966,p.1749.
8. J.W. FALLER, A. DAVIDSON, Inorg.Chem.,1967,6,182.
9. I. DOVEK, M.J. FRAZER, Z. GOFFER, M. GOLDSTEIN, B. RIMMBER, H. WILLIS, Spectrochim.Acta,(A),1967,23,373.
10. W.H. NELSON, Inorg.Chem.,1967,6,1509.
11. V. DORON, C. FISHER, Inorg.Chem.,1967,6,1917.
12. T.J. PINNAVAIA, R.L. FAY, Inorg.Chem.,1968,7,502.
13. R.C. FAY, T.J. PINNAVAIA, Inorg.Chem.,1968,7,508.
14. M.L. LARSON, F.W. MOORE, Inorg.Chem.,1962,1,856.
15. M.L. LARSON, F.W. MOORE, Inorg.Chem.,1964,3,285.
16. G. DOYLE, Inorg.Chem.,1971,10,2348.
17. M.L. LARSON, F.W. MOORE, Inorg.Chem.,1963,2,881.
18. H. GEHRLCE, J. VEAL, Inorg.Chim.Acta,1969,3,623.
19. B.M. BRYAN, M. CRAVEN, K.C. RAMEY, W.B. WISE, Inorg.Chem.,1971,10,2626.
    B. SOPTRAJANOV, A.N. KOLOVSKI, I. PETROV, Spectrochim.Acta,(A),1968,24,1617.
20. A. NIKOLOUSKY, Croat.Chem.Acta,1968,40,143.
21. Y. BUSLAEV, S.P. PETROSYANTS, Russ.J.of Inorg.Chem.,1971,16,702.
22. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.,1973,p.1220.
23. J.H. CLARK, R.S. NYHOLM, D.E. SCAIFE, J.Chem.Soc.(A),1966,p.1296.

24. W.P. GRIFFITH, T.D. WICKINS, J.chem.Soc.(A),1968,p.400.
25. P.K. HON, R.L. BELFORD, C.E. PFLUGER, J.Chem.Phys.,1965,43,1323.
26. P.K. HON, C.E. PFLUGER, R.L. BELFORD, Inorg.Chem.,1966,5,516.
27. F. PETILLON, M.T. YOUINOU, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.,1968,p.2375.
28. L.C.D. GROENWEGHE, J.R. VAN WAZER, A.W. DICKINSON, Anal.Chem.,1964,36,303.
29. J.G. RIESS, J.R. VAN WAZER, Bull.Soc.Chim.,1966,p.1846.
    J.G. RIESS, Annals N.Y. Acad.Sci.,1969,159,174.
30. J.G. RIESS, S.C. PACE, Inorg.Chim.Acta,1974,9,61.
31. S.C. PACE, J.C. ELKAIM, J.G. RIESS, J.Org.Chem.,1973,56,141.
32. J.G. RIESS, R. BENDER, J.C. ELKAIM, Z.Anorg.Chem.,1972,391,60.
33. J.G. RIESS, J.C. ELKAIM, S.C. PACE, Inorg.Chem.,1973,12,2874.
34. R. KERGOAT, J.M. MAUGUEN, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.,1974,p.397.
35. R.W. JONES, R.C. FAY, Inorg.Chem.,1973,11,2599.
36. N. SERPONE, R.C. FAY, Inorg.Chem.,1967,6,1835.
37. Y. KAWASAKI, T. TANAKA, Inorg.Nucl.Chem.Lett.,1967,3,13.
38. P.C. RAY, N.K. DUTT, J.Indian Chem.Soc.,1943,20,81.
39. J.J. FORTMAN, R.E. SIEVERS, Coord.Chem.Rev.,1971,6,331 et références incluses.
40. F.L. MUETTERTIES, J.Amer.Chem.Soc.,1968,90,5097.
41. C.H. HAUSER, F.W. SWAMER, J.T. ADAMS, Organic Reactions,1962,8,59.
42. M.L. MARTIN, G.J. MARTIN, Bull.Soc.chim.,1966,p.2117.
43. M.L. MARTIN, F. LEFEVRE, D. LAPEYRE, G.J. MARTIN, Org.Magnetic Resonance, 1969,1,19.

CHAPITRE III

OXOPEROXODIFLUORO-β-DICÉTONATOTUNGSTATES(VI)

MISE EN ÉVIDENCE D'ISOMÈRES GÉOMÉTRIQUES ET OPTIQUES

INTRODUCTION

Quelques exemples de coordinence sept existent avec des ions "peroxohalogénés" de formule $\{WO(O-O)X_4\}^{2-}$, où l'halogène X est le fluor (1,2) ou le chlore (3). Des ions peroxotungstates dimères $\{W_2O_3(O-O)_4\}^{2-}$ ont été étudiés en solution aqueuse (4) et par spectroscopie infrarouge et Raman (5). La structure des oxodiperoxo-complexes moléculaires (6,7) $WO(O-O)_2L_2$ et $WO(O-O)_2(AA)$ (L et AA : coordinats organiques mono ou bidentés) est certaine vu leur analogie avec ceux du molybdène. CHAUVEAU et SOUCHAY (8) viennent de signaler l'existence d'un peroxopolytungstate $\{W_{12}O_{38}(O-O)\}^{6-}$. En outre, BUSLAEV et coll. (9,10) ont suggéré l'existence en solution aqueuse d'une série d'ions de type $\{WO(O-O)F_n(H_2O)_{4-n}\}^{(n-2)-}$ (n = 1,2,3,4) dont nous avons isolé l'un d'eux, $\{WO(O-O)F_3(H_2O)\}^-$ (11) (chapitre I). Il nous a semblé intéressant d'examiner l'influence du remplacement par un groupement peroxo de l'un des atomes d'oxygène terminaux des complexes relatés dans le chapitre précédent. Nous nous proposons donc d'étudier la stéréochimie de nouveaux ions monovalents de formule $\{WO(O-O)F_2(\beta\text{-dicet})\}^-$.

Le chauffage de produits β-dicarbonylés en présence d'eau oxygénée conduit à des réactions d'oxydation explosives, l'ion métallique jouant peut-être le rôle de catalyseur. Ceci expliquerait pourquoi il n'a jamais été signalé à notre connaissance, la coexistence du groupement peroxo avec ce type de coordinat. Il nous était donc nécessaire, pour éviter la présence d'eau oxygénée en excès, d'isoler un peroxofluorotungstate(VI) pour effectuer la réaction dans un autre milieu.

I. CARACTERISATION ET ETUDE STEREOCHIMIQUE DES ISOMERES GEOMETRIQUES

L'action en milieu organique d'une dicétone sur l'ion $\{WO(O-O)F_3(H_2O)\}^-$ aboutit par élimination de la molécule d'eau et d'un atome de fluor de la sphère de coordination du tungstène à la formation de chélates à coordinats bidentés $\{WO(O-O)F_3(dicet)\}^-$.

Les valeurs obtenues pour la *conductivité molaire* sont en accord avec la présence d'électrolytes 1:1 en solution dans l'acétonitrile (tableau I).

TABLEAU I

Conductimétrie des solutions de complexes dans l'acétonitrile (concentration 10^{-3}M, t = 20°C)

Substituants R et R' de la β-dicétone	Composés	Λ en $\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$
R = R' = C_6H_5	$Et_4N\{WO(O-O)F_2(dbm)\}$	138
R = R' = CH_3	$Et_4N\{WO(O-O)F_2(acac)\}$	148
R = R' = CF_3	$Et_4N\{WO(O-O)F_2(hfa)\}$	158
R = C_6H_5 ; R' = CF_3	$Et_4N\{WO(O-O)F_2(btfa)\}$	143
R = C_4H_3S; R' = CF_3	$Et_4N\{WO(O-O)F_2(ttfa)\}$	143

Sur les *spectres infrarouges* des solides on distingue les bandes d'absorption du cation, du coordinat, déplacées par rapport à celles de la β-dicétone non complexée, ainsi que celles de la partie inorganique $WO(O-O)F_2$. Pour cette dernière une attribution est proposée dans le tableau II. La présence du groupement peroxo dans la sphère de coordination de l'ion métallique est caractérisée par les maxima

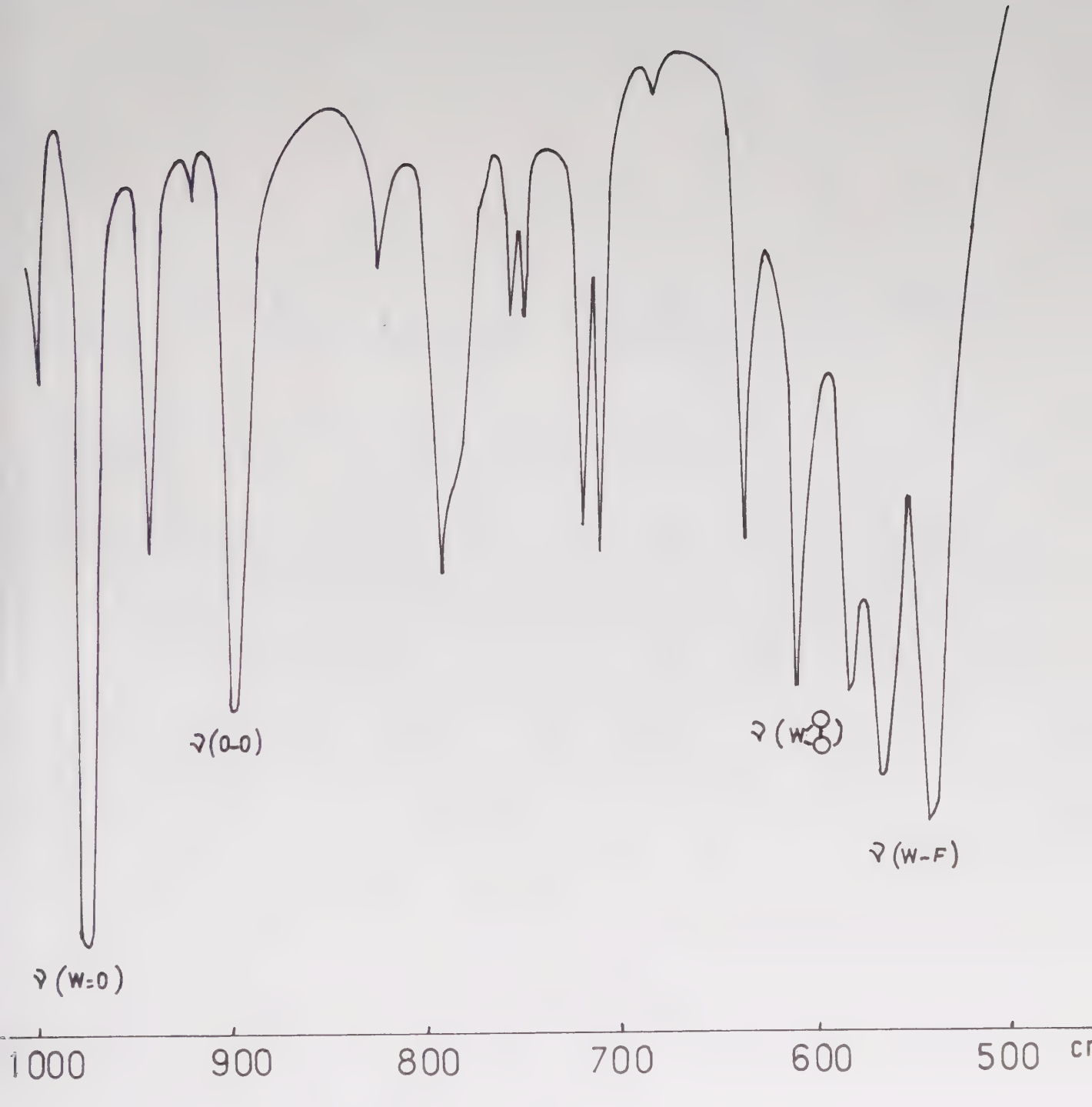


Figure 1 : Spectre infrarouge du complexe $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(btfa)\}$

d'absorption situés vers 900 cm^{-1} d'une part et vers 600 cm^{-1} d'autre part. D'après l'interprétation de GRIFFITH (12) ceux-ci correspondent respectivement aux vibrations de type $\nu(O\text{-}O)$ et $\nu(W\langle^{O}_{O})$ (fig.1).

La comparaison des *clichés de poudres* obtenus par diffraction de rayons X en chambre DEBYE-SCHERRER avec ceux des dioxo-difluoro-β-dicétonatotungstates(VI) et de peroxotrifluoro-β-dicétonatoniobates(V) (14) et tantalates (13) (chapitre IV) laisse prévoir plusieurs cas d'isotypie.

TABLEAU II

Position en cm^{-1} et attribution proposée pour les principales bandes infrarouges de la partie inorganique des complexes.

Composés	$\nu(W=O)$	$\nu(O\text{-}O)$	$\nu(W\langle^{O}_{O})$	$\nu(W\text{-}F)$	$\delta(O\text{-}W\text{-}F)$
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(dbm)\}$	958TF	893F	620F;585F	558TF;526TF	313F
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(acac)\}$	970TF	888F	605F;586F	562TF;533TF	318F
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(btfa)\}$	971TF	896F	613F;583F	566TF;542TF	316F
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(ttfa)\}$	970TF	892F	612F;583F	562TF;541TF	317F
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(hfa)\}$	973TF	883F	610F;590F	560TF;538F	323F

TF : très fort ; F : fort .

Résonance magnétique nucléaire (^{19}F) et (^{1}H)

Le complexe avec le dibenzoylméthane, peu soluble, n'a pas permis des mesures en RMN (^{19}F). Par contre, les autres composés très solubles dans l'acétonitrile (3 à 8.10^{-1} M) ont été étudiés dans de bonnes conditions, même à basse température (-40°C). Les spectres RMN (^{1}H)

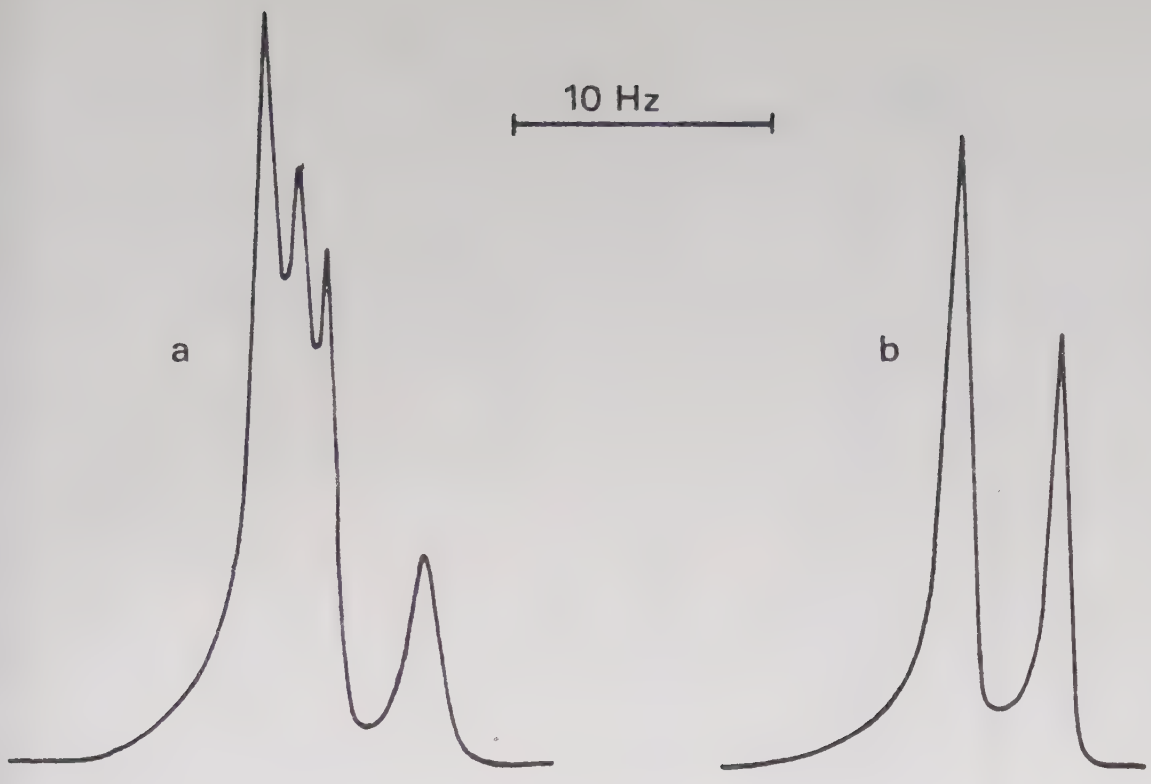


Figure 2 - Spectre RMN du proton central des composés $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(btfa)\}$ (a) et $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(acac)\}$ (b) -(solvant : CD_3CN ; t = 25°).

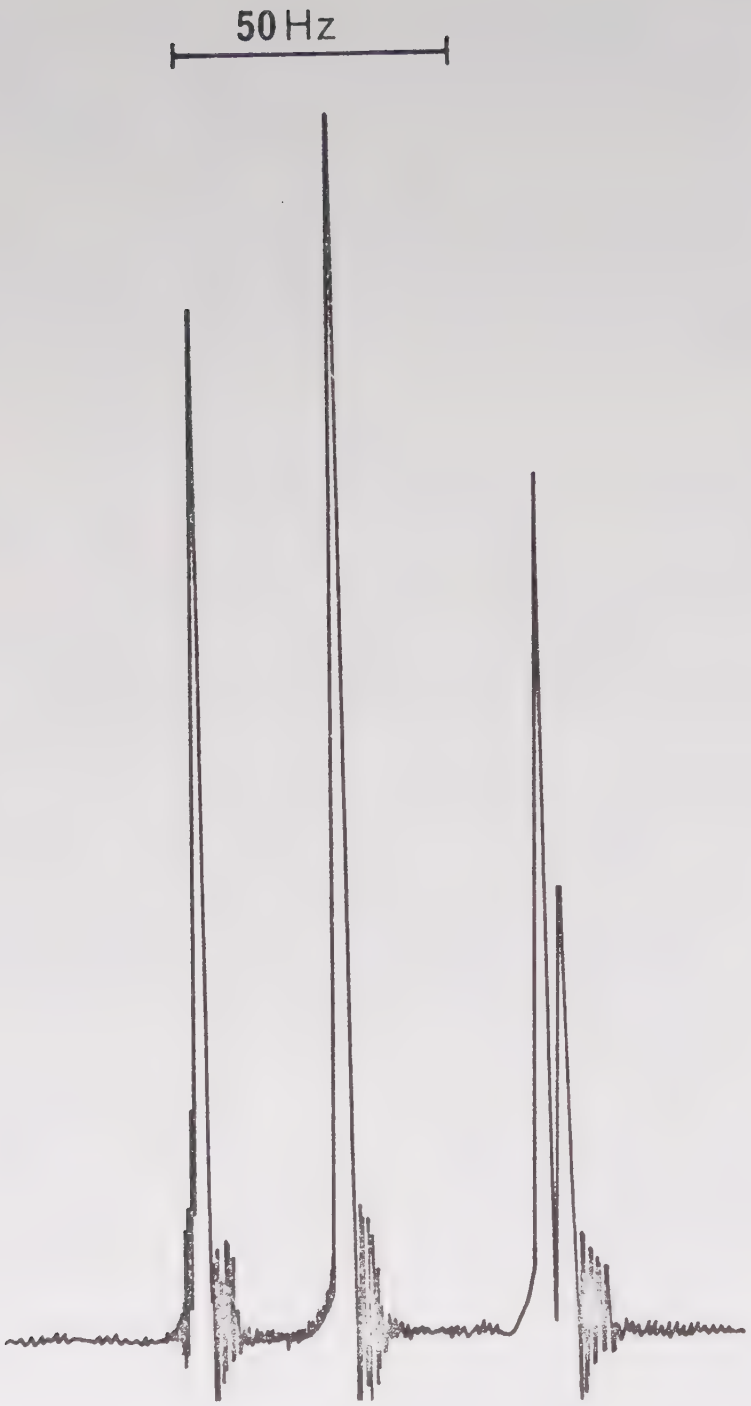
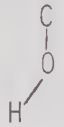


Figure 3 - Spectre RMN des radicaux CF_3 des complexes $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(ttfa)\}$ (solvant : CH_3CN; t =-20°).

TABLEAU III

Spectres RMN de solutions dans CD_3CN des ions complexes $\{WO(O\text{-}O)F_2(dicet)\}^-$ (^1H) et des β-dicétones sous forme énol (^{19}F et ^1H)

	RMN ^1H [a]			RMN ^{19}F [b]
Composés			CH_3	CF_3
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(dbm)\}$		6,61;6,68		
dbmH	17,0	6,97		
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(acac)\}$		5,42;5,48	2,01;2,03;1,76	
acacH	15,4	5,50	1,98	
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(hfa)\}$		6,28;6,33		
hfaH	10,9	6,48		0,00
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(btfa)\}$		6,60;6,66 6,68;6,70		
btfaH	13,2	6,75		- 0,4
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(ttfa)\}$		6,35;6,39 6,41;6,43		
ttfaH	17,0	6,62		- 1,4

a déplacements chimiques ^1H en ppm (t = 25°C) par rapport au T.M.S.

b déplacements chimiques ^{19}F en ppm (t = -20°C), notés positivement vers les champs forts par rapport à CF_3CO_2H utilisé en référence externe.

présentent les pics attribuables au cation et au coordinat organique. La disparition des signaux des protons énoliques, sur les spectres des complexes, ainsi que la présence de pics, situés entre 6,3 et 6,7 ppm dus au proton central de la dicétone (tableau III), permet d'envisager la liaison à l'ion métallique par l'oxygène des carbonyles avec création d'un pseudo-cycle chélaté par suite de la formation d'un coordinat monovalent.

Les spectres RMN des oxoperoxotrifluoro-β-dicétonato-tungstates(VI) montrent l'existence de plusieurs formes en solution dans l'acétonitrile. En effet, l'apparition de deux ou quatre pics dus aux protons centraux des dicétones (fig.2) selon qu'elles sont symétriques ou non, suggère l'existence en solution dans l'acétonitrile de deux ou quatre isomères.

Cette hypothèse est confirmée par les faits suivants :

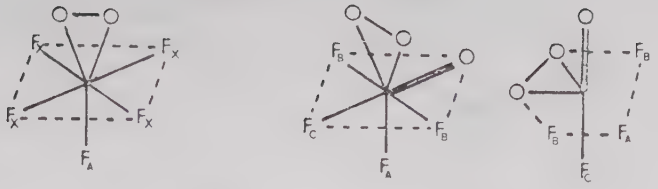
. Quatre pics sont attribués aux radicaux CF_3 des coordinats btfa et ttfa (fig.3).

. Quatre pics d'intensité égales deux à deux correspondent aux groupements CF_3 de hfa (fig.4).

Parallèlement, avec l'acétylacétone, les déplacements chimiques des CH_3, probablement très voisins dans les deux isomères, ne permettent de distinguer que trois radicaux méthyle non équivalents. Deux d'entre eux sont d'égale intensité, les deux autres ne se séparent pas. D'autre part, les couplages ortho-méta-para des protons des cycles aromatiques des coordinats dbm, btfa et ttfa, donnent lieu à une structure fine très compliquée, car dans chaque cas, il y a quatre cycles non équivalents.

La possibilité d'une dissociation partielle en solution doit être rejetée, car l'addition des molécules organiques aux solutions des complexes fait apparaître les pics supplémentaires dus aux dicétones non liées.

EVANS et coll. (15) ont proposé, à la suite d'une étude RMN, des structures différentes pour les peroxopentafluoroniobates(V) (système AX_4, schéma I_a) et les oxoperoxotétrafluorotungstates(VI) (système AB_2C, schéma I_b). Le passage de l'une à l'autre de ces deux géométries se fait par une rotation de 45° du groupement peroxo .



a b

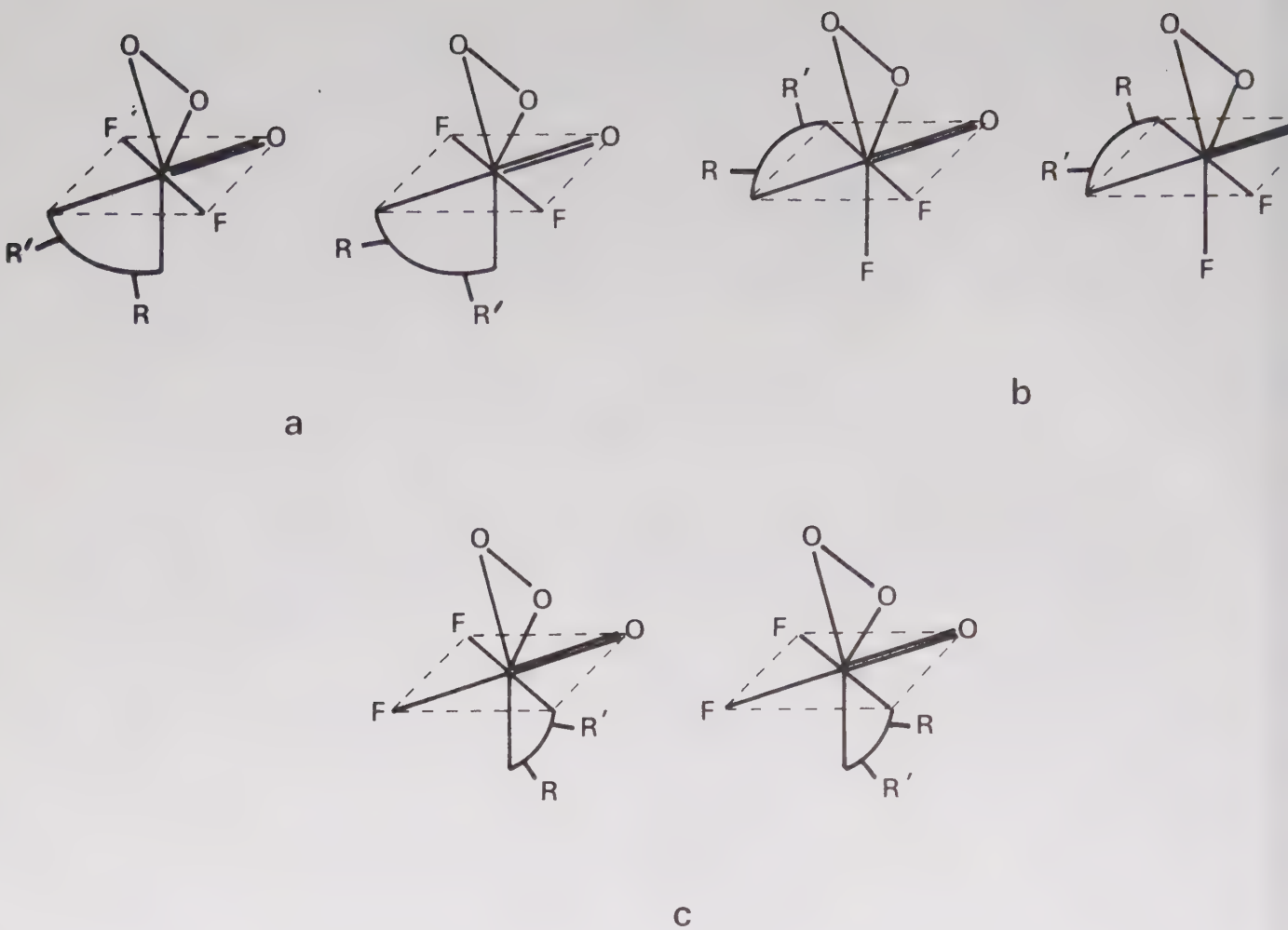
Schémas I

Ces deux stéréochimies ont été reprises par BUSLAEV et nous-mêmes pour divers peroxofluoroniobates(V) (14) (chapitre IV) et oxoperoxo-fluorotungstates(VI) (9,10,11) (chapitre I). Pour ces derniers, l'hypothèse d'une géométrie bipyramidale pentagonale est en accord avec la structure (établie par diffraction de rayons X) du composé $K_2\{MoO(O\text{-}O)F_4\},H_2O$ (16) isotype avec celui du tungstène $K_2\{WO(O\text{-}O)F_4\},H_2O$.

Les spectres RMN des atomes de fluor liés à l'ion métallique, permettent de préciser la stéréochimie et en particulier l'orientation de la liaison O-O de l'ion "peroxo", des composés en solution dans l'acétonitrile. Les schémas II représentent les structures bipyramides pentagonales possibles pour l'ion $\{WO(O\text{-}O)F_2(\beta\text{-dicet})\}^-$. L'hypothèse d'une forme *trans* oxoperoxo, peu vraisemblable, et aisément réfutable à partir des spectres RMN, n'a pas été prise en considération.

La structure II.c. où la dicétone, donnant un cycle chélate à six chaînons, aurait ses deux extrémités fixées sur la base pentagonale de la bipyramide, semble moins probable à cause de l'encombrement stérique. Ceci est vérifié par les déplacements chimiques des noyaux de fluor liés au tungstène. En effet, l'atome de fluor, situé en *trans* par rapport à la liaison multiple $W = O_t$, aurait donné un signal à champ plus fort (chapitre I) que ceux observés sur les spectres (fig.4,5,6).

Il reste donc à considérer les deux ou quatre autres structures du schéma II, selon que la dicétone est symétrique (R = R') ou non (R ≠ R').

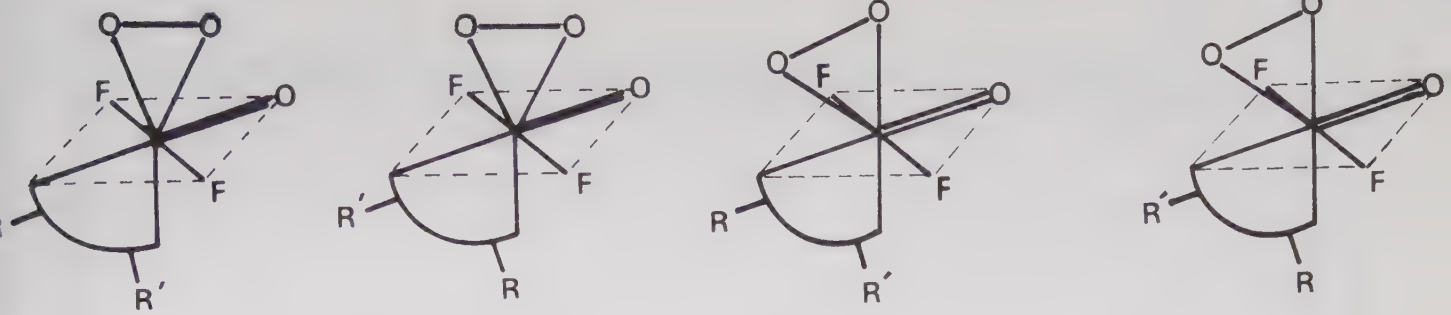


Schémas. II

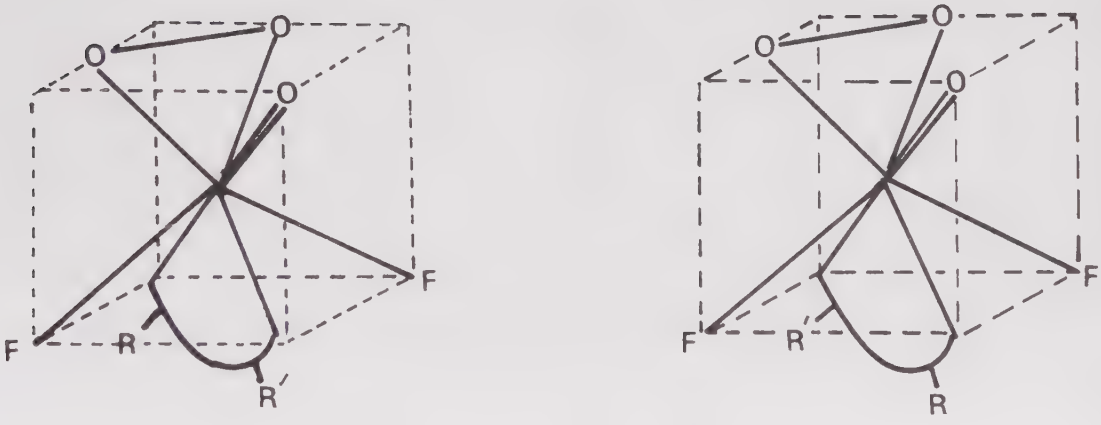
Pour les complexes avec acac et hfa, il apparaît en RMN un spectre de type AB et un singulet (fig.4,6). La présence de satellites dus au couplage avec l'isotope $^{183}W(I = \frac{1}{2})$ montre que le singulet correspond bien à un atome de fluor lié à l'ion métallique, dans le cas de hfa (fig.4). Pour les dicétones dissymétriques, le nombre d'isomères est doublé, ce qui se traduit en RMN du fluor par deux systèmes AB et deux pics, de part et d'autre desquels apparaissent également des satellites (fig.4).

Si les systèmes AB, attribuables à la structure II.b. ne permettent pas de conclure que la liaison O-O est orthogonale à $W = O_t$, il n'en est pas de même pour les singulets des atomes de fluor de la forme

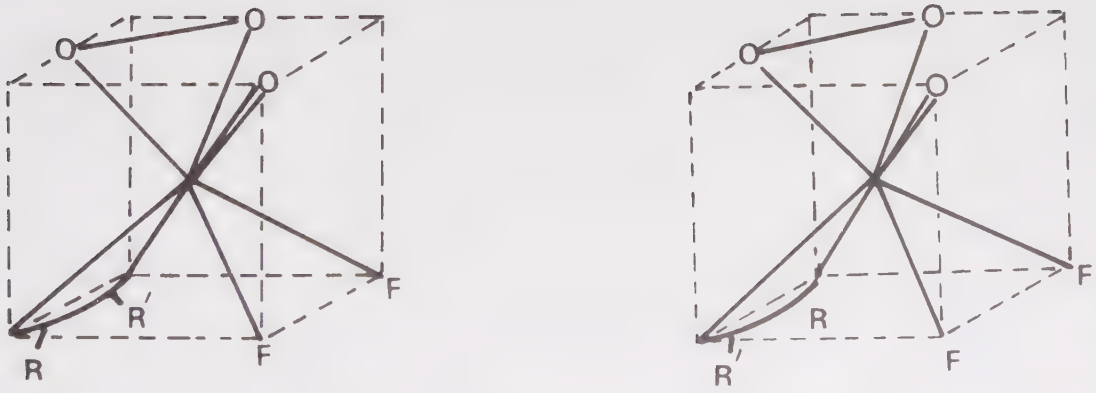
II.a. En effet, pour toute autre orientation du groupement "peroxo", ces deux noyaux de fluor ne sont plus équivalents (l'orientation parallèle de O-O et W = O_t étant vraisemblablement à exclure).



d e



f



g

Schémas III

Figure 4 - Spectre RMN ^{19}F, enregistré à -20° sur une solution du complexe $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(hfa)\}$ dans l'acétonitrile. (référence : CF_3CO_2H).

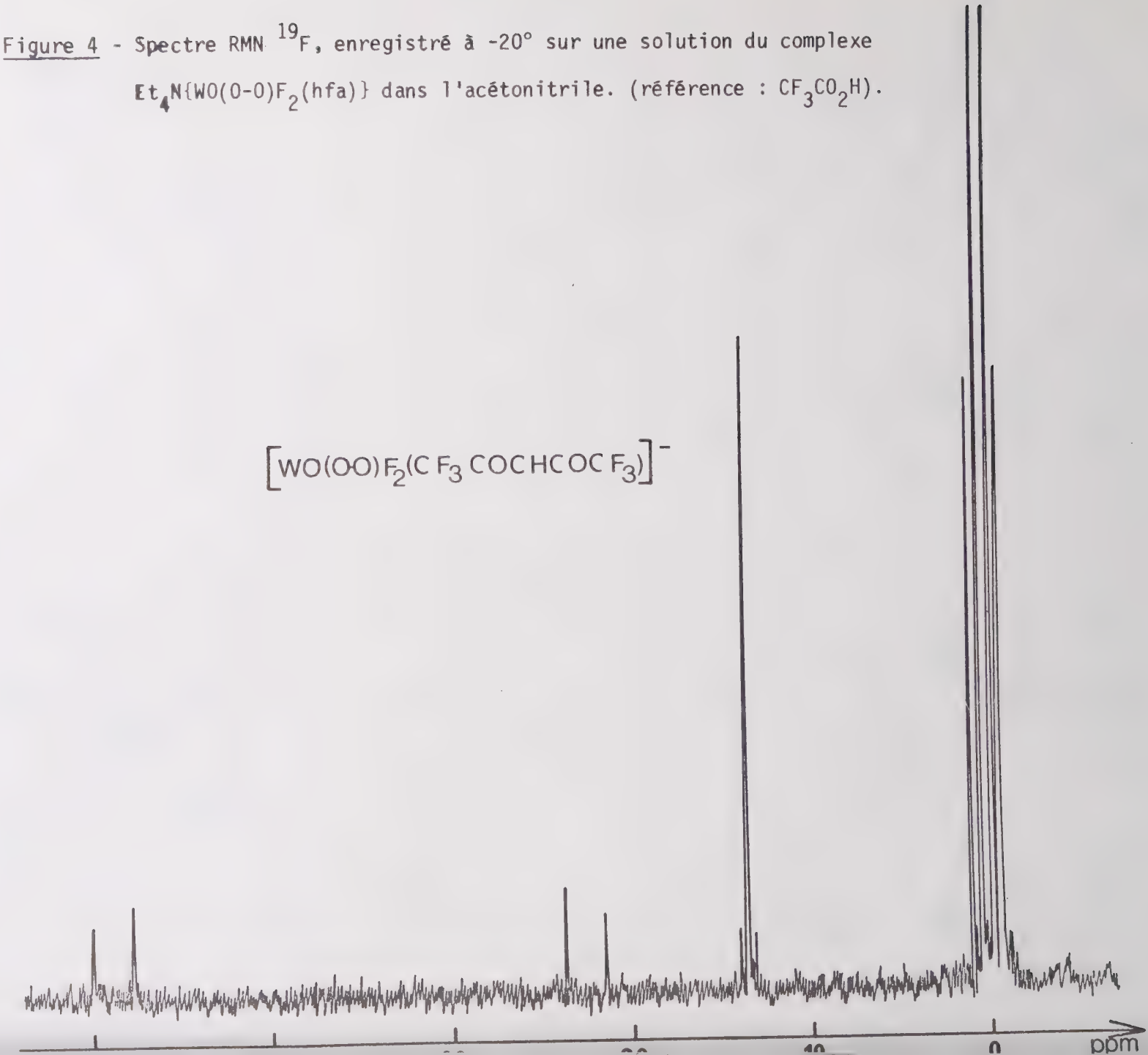


Figure 5 - Spectre RMN ^{19}F, enregistré à -20° sur une solution du complexe $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(ttfa)\}$ dans l'acétonitrile. (référence : CF_3CO_2H).
* composé non peroxydé $Et_4N\{WO_2F_2(ttfa)\}$

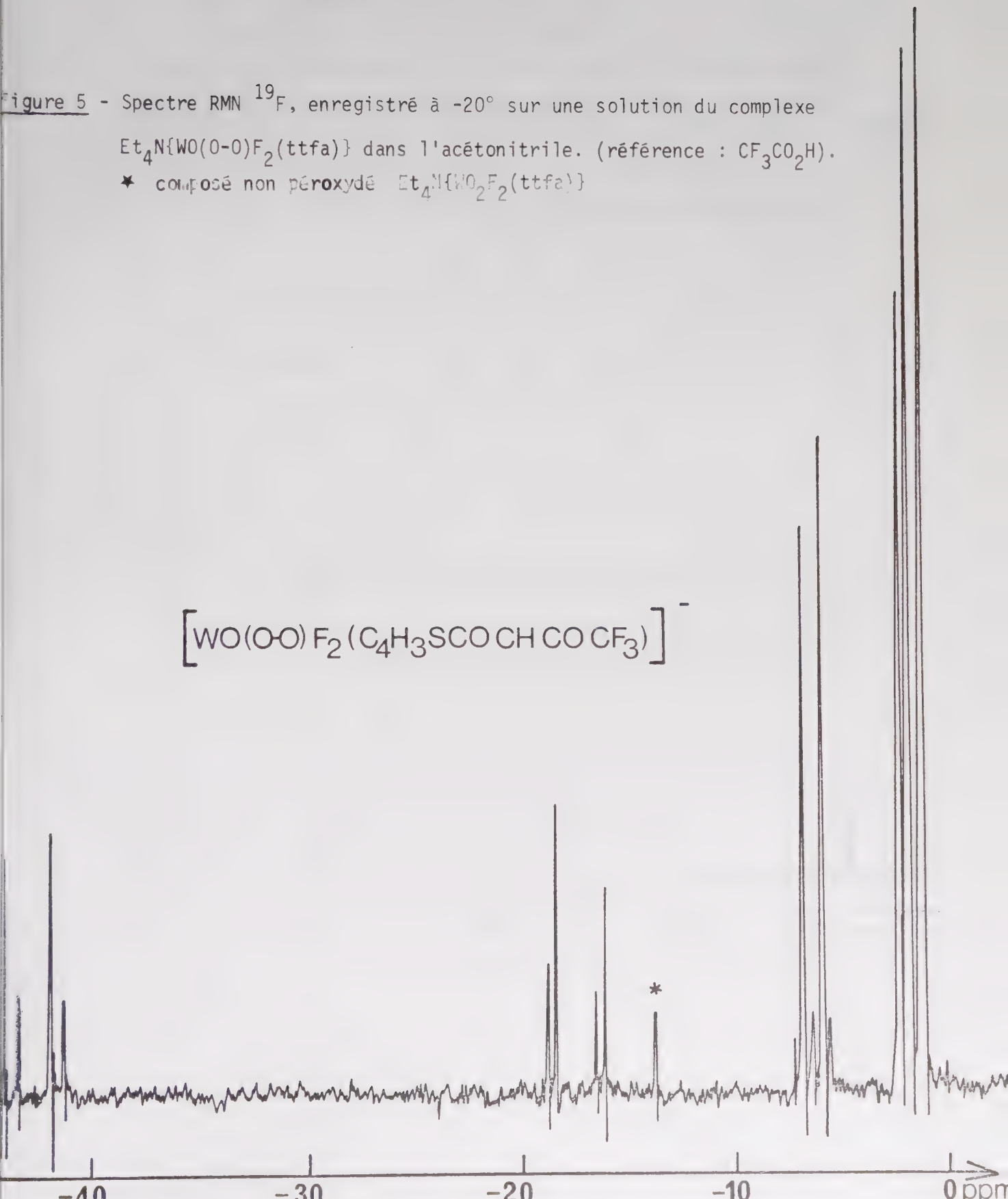
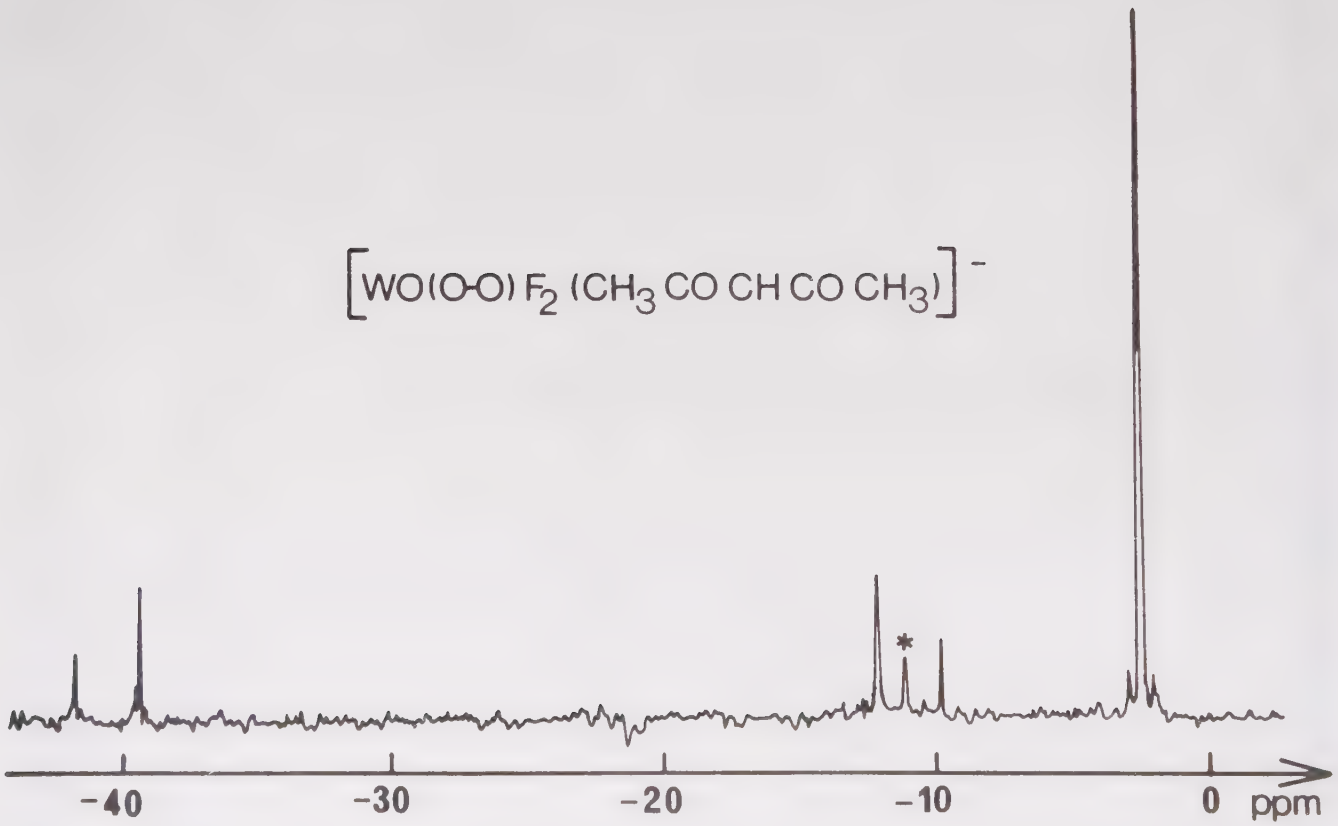


Figure 6 - Spectre RMN ^{19}F, enregistré à -20° sur une solution du complexe $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(acac)\}$ dans l'acétonitrile. (référence : CF_3CO_2H)
* composé non peroxydé $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(acac)\}$



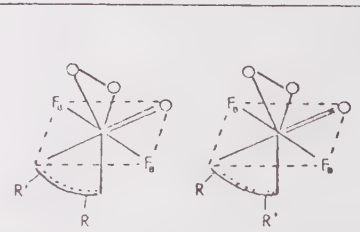
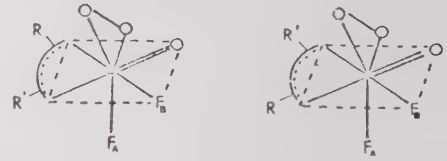
En particulier, le prisme trigonal chapeauté (schéma III.d.) ou l'octaèdre chapeauté (schéma II.e.) ne sont pas compatibles avec les spectres RMN. Une structure peu commune, l'antiprisme 4/3 (représentée par les schémas III f. et g.), qui n'a jamais été envisagée pour les peroxocomposés, semble néamoins en accord avec les spectres RMN de tous les dicétonatocomplexes. Cette géométrie, comme la bipyramide pentagonale, permet d'expliquer l'existence d'un ou deux couples d'isomères géométriques, selon que la dicétone est symétrique ou non. En toute rigueur, il paraît bien délicat de faire un choix définitif entre ces deux types de géométrie (II.a,et III.f,g) qui possèdent les mêmes éléments de symétrie. D'autre part, les interactions $d_{\pi}p_{\pi}$ sont beaucoup moins évidentes que pour les dioxocomposés octaédriques. On note cependant, dans les deux cas, l'absence d'atome de fluor, situé directement en *trans* d'une liaison métal-oxygène terminal. Il convient toutefois de remarquer que l'écart important des déplacements chimiques des fluors des systèmes AB paraît mieux s'expliquer pour la bipyramide pentagonale II.b que pour l'antiprisme III.f. Dans ce dernier, la différence des environnements de A et B semble moins nette. De plus, si on compare les deux couples de stéréoisomères pour un même type de structure, on constate que les fluors notés F_B dans le tableau IV se situent à champ plus fort (écart d'environ 10 ppm quelle que soit la dicétone) que dans le système AB. Ceci serait en faveur de la bipyramide pentagonale où les entités F-W-F et F-W-O (coordinat) sont linéaires.

Notons également la présence d'un très faible signal (marqué d'une astérisque dans les figures 5 et 6) dû, compte-tenu du déplacement chimique, aux atomes de fluor liés au tungstène dans le produit non peroxydé correspondant $\{WO_2F_2(dicet)\}^-$.

L'intégration des spectres RMN (^{19}F) permet d'attribuer (tableau IV) les radicaux CF_3. Les proportions relatives des divers isomères existant en solution ne varient pas de façon importante avec la température.

TABLEAU IV

Attribution des pics observés sur les spectres RMN (^{19}F) des solutions dans CH_3CN des ions complexes $\{WO(O\text{-}O)F_2(\beta\text{-dicet})\}^-$

Composés	F_B	$J(W\text{-}F_B)$ en Hz	CF_3	F_A	F_B	CF_3	$J(F_A\text{-}F_B)$ en Hz
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(acac)\}$	- 2,6	50		-41,4;-39,2	- 9,9;-12,1		124
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(hfa)\}$	- 13,7	43	-0,6;+0,1	-50,0;-47,8	-23,8;-21,6	-1,1;+0,4	124
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(btfa)\}$	- 7,0	48	- 1,7	-45,0;-42,8	-18,0;-15,8	- 2,1	124
	- 7,5	45	- 1,0	-44,4;-42,3	-17,5;-15,4	- 0,9	119
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(ttfa)\}$	- 6,1	43	- 2,0	-44,6;-42,4	-18,3;-16,1	- 2,4	124
	- 6,9	45	- 1,4	-44,0;-41,9	-18,6;-16,5	- 1,3	119

Les déplacements chimiques en ppm sont notés positivement vers les champs forts, par rapport à CF_3CO_2H utilisé en référence externe.

II. DIASTEREOTOPIE - ISOMERIE OPTIQUE -

Nous avons déjà indiqué au chapitre précédent qu'en RMN, l'attribution d'un signal unique à des environnements identiques de plusieurs noyaux est souvent aléatoire. Elle l'est d'autant plus lorsqu'il s'agit d'espèces heptacoordinées, potentiellement stéréolabiles (19-22). En conséquence, l'équivalence proposée pour les deux fluors des isomères a (schémas II) peut être intrinsèque ou résulter d'un échange rapide (par rapport au phénomène RMN) entre sites différents, entraînant l'observation d'une espèce moyenne, si les conditions d'échange lent ne sont pas accessibles.

Le problème a été résolu comme pour les dioxocomposés homologues : nous avons synthétisé (23) et complexé une β-dicétone contenant un substituant asymétrique : $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)COCH_2COCF_3$. Remarquons la présence d'un radical CF_3 en α de l'autre carbonyle, bien utile pour dénombrer les stéréoisomères.

Résultats et discussion

Le coordinat utilisé n'étant pas symétrique, l'existence de deux couples d'isomères géométriques est attendu en solution. Ceci est vérifié par la présence de quatre pics attribuables aux radicaux CF_3 de la dicétone (fig.7). Un coup d'œil sur ce spectre permet de remarquer le dédoublement de tous les signaux correspondants aux fluors liés au métal. Les parties a et b, correspondant respectivement (compte-tenu des déplacements chimiques) aux structures de type a et b du schéma II, sont reprises à une échelle plus grande dans les figures 8 et 9.

Isomères a (fig.8)

Les fluors, auparavant équivalents, sont rendus diastéréotopes pour chacun des isomères : ils perçoivent en environnement moyen différent, quelle que soit la vitesse de rotation du substituant autour de la liaison C-asymétrique - C-carbonyle. Il apparaît alors deux spectres de type AB (J_{ABI} = 55 Hz, $\Delta\nu$ = 31 Hz; J_{ABII} = 55 Hz; $\Delta\nu$ = 50 Hz).

Figure 7 - Spectre RMN ^{19}F, enregistré à -20° sur une solution du complexe $Et_4N[WO(O\text{-}O)F_2\{CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)COCHCOCF_3\}]$ dans l'acétonitrile. (référence : CF_3CO_2H).

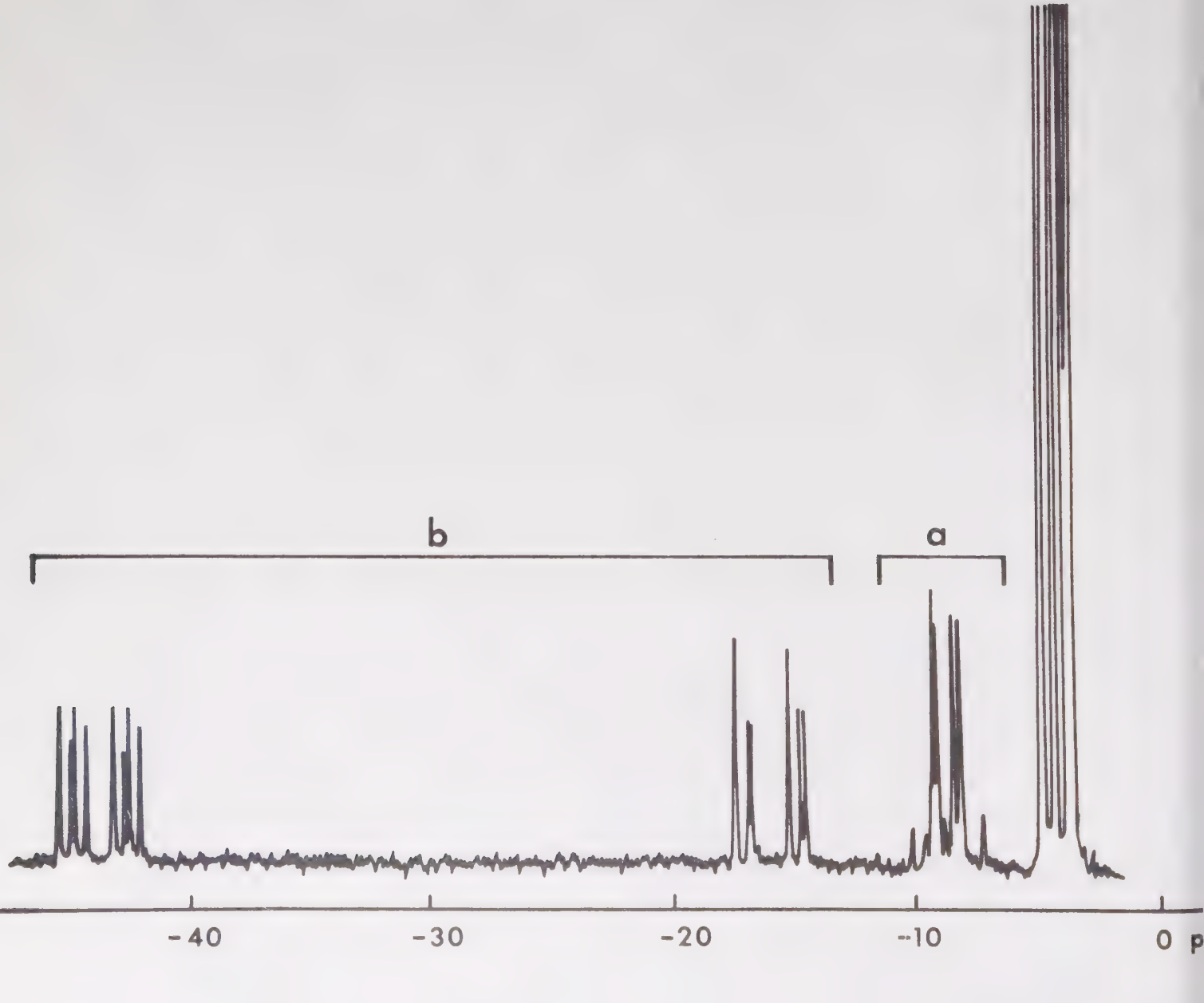


Figure 8 - Spectre RMN des atomes de fluor liés au tungstène dans les isomères de type a du complexe $Et_4N[WO(O\text{-}O)F_2\{CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)COCHCOCF_3\}]$

* satellites dus aux couplages $^{183}W\text{-}^{19}F$

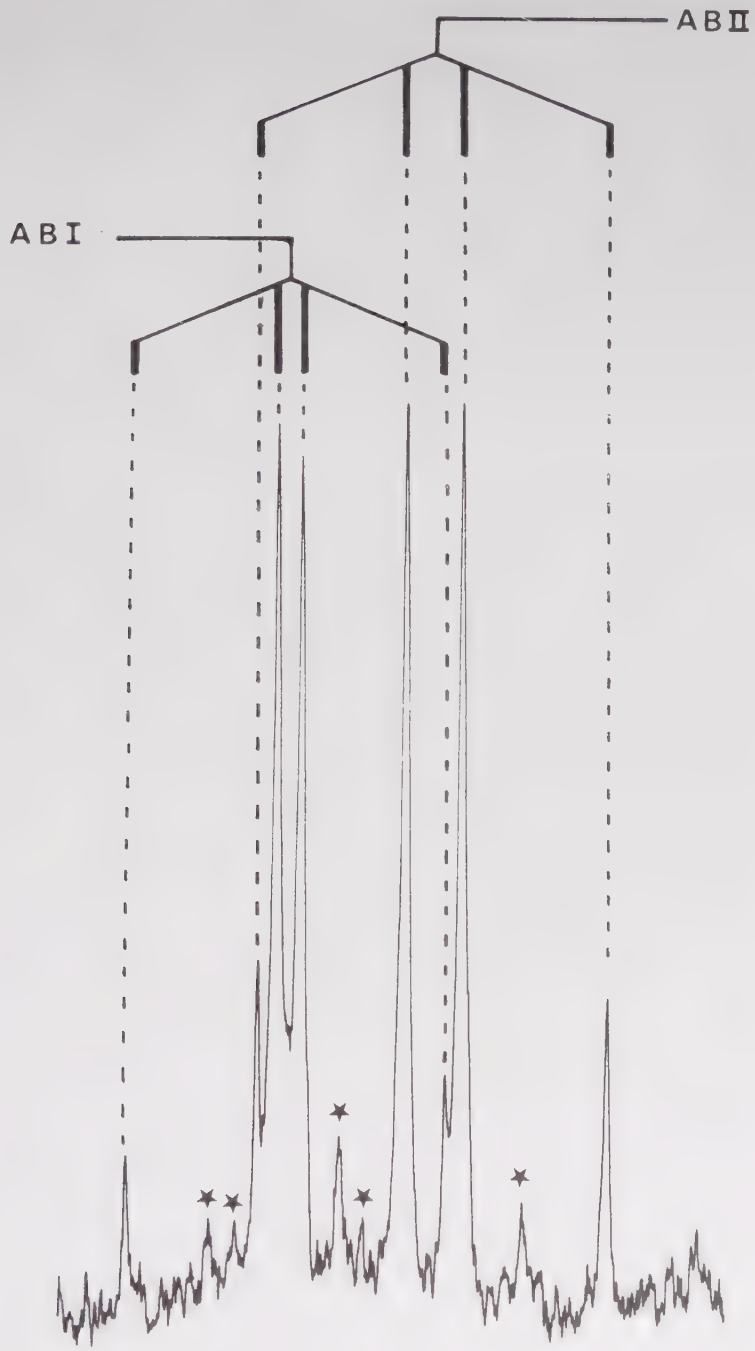
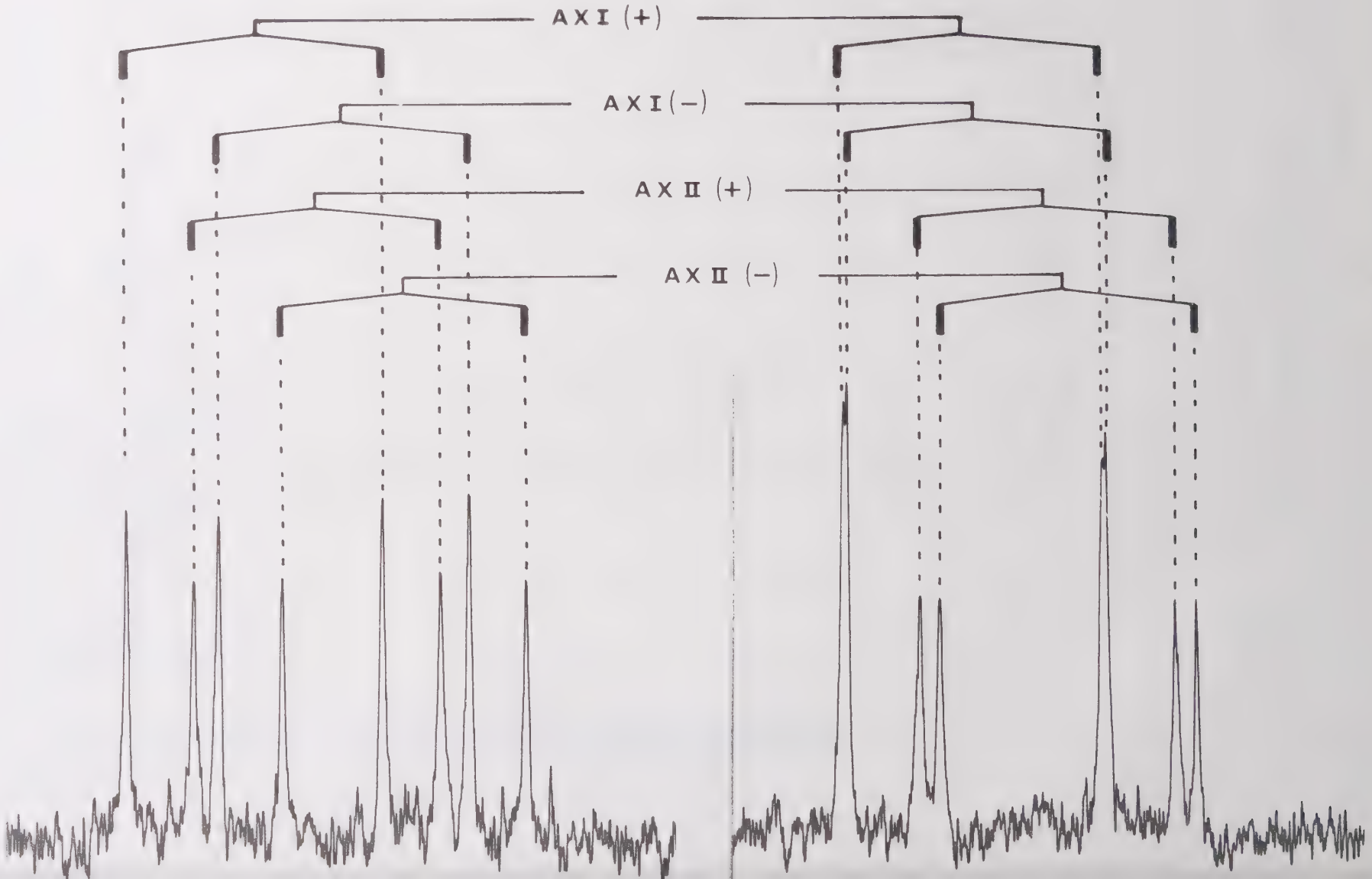


Figure 9 - Spectre RMN des atomes de fluor liés au tungstène dans les isomères de type b du complexe $Et_4N[WO(O\text{-}O)F_2\{CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)COCHCOF_3\}]$

Les indications + ou -, portées uniquement pour différencier les isomères optiques sont arbitraires.



On en déduit que les deux fluors ne s'échangent pas et sont encore dans des environnements identiques si la dicétone n'est pas asymétrique.

Isomères b (*fig.9*)

Lorsque la dicétone est dissymétrique, il apparaît deux spectres AX (§ I); si elle est en plus asymétrique, quatre systèmes AX ($J_{AX} \simeq 120$ Hz) d'intensités égales deux à deux sont présents. Ce dédoublement des signaux, suite à l'introduction du substituant asymétrique, peut sembler beaucoup plus étonnant que pour l'autre couple d'isomères. Cependant, n'oublions pas que la dicétone asymétrique est un mélange racémique. Or, pour chacun des deux isomères géométriques b, les deux fluors perçoivent un environnement différent dans chaque énantiomère. Ceci entraîne l'observation de deux couples d'antipodes optiques.

Un tel phénomène n'apparaît pas pour les isomères a, car l'inversion du carbone asymétrique conduit à la permutation des environnements des deux fluors et donc à la superposition des spectres des deux énantiomères.

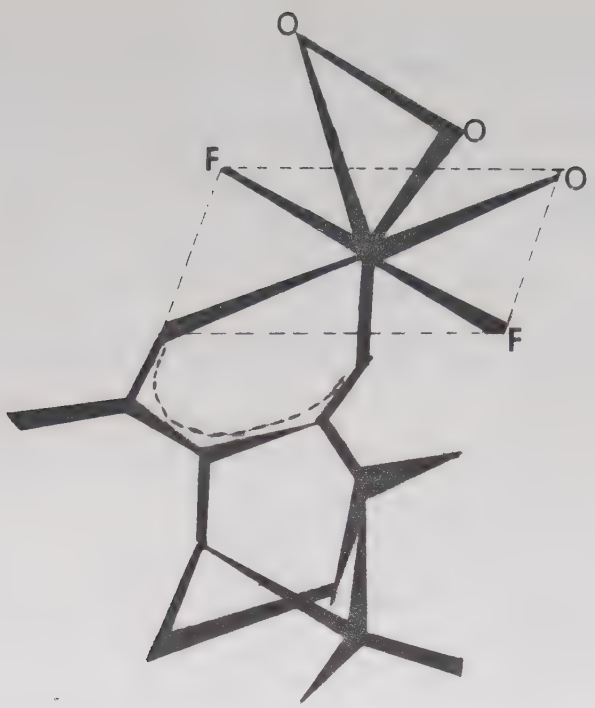
En effet, dans a, les fluors rendus diastéréotopes par l'introduction d'un substituant asymétrique sur la dicétone, sont énantiotopes et par suite magnétiquement équivalents vis-à-vis des deux énantiomères du mélange racémique; dans b, les fluors déjà intrinsèquement non équivalents sont de plus diastéréotopes et par suite magnétiquement non équivalents vis-à-vis des deux énantiomères du mélange racémique.

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons complexé une β-dicétone chirale. Le d-3(trifluoroacétyl)camphre. L'un des stéréoisomères de chaque type est représenté par les schémas IV.

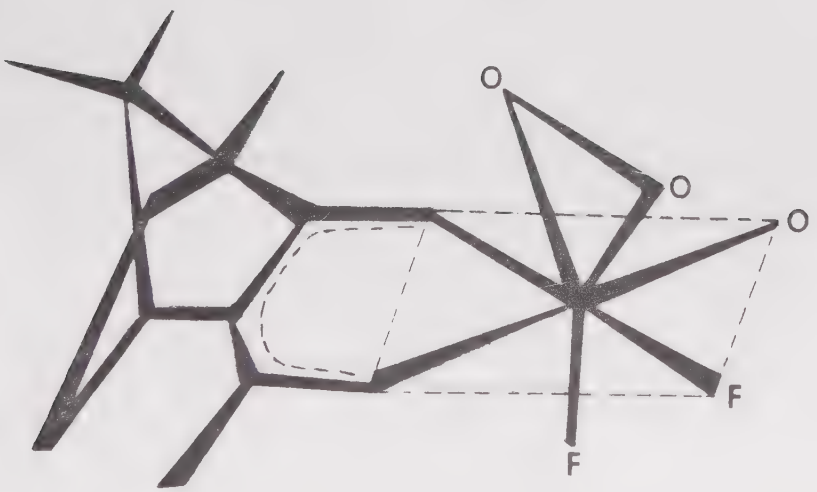
Le spectre RMN ^{19}F (fig. 10 et 11) met en évidence la disparition quasi-totale de la moitié des pics attribuables aux isomères b. Selon l'interprétation donnée dans la figure 11, il y aurait environ 12% de dicétone lévogyre. Les isomères de type a, possédant cette fois deux fluors intrinsèquement non équivalents donnant lieu à deux systèmes AB (J_{AB} = 51 et 54 Hz; fig.10), l'une des résonances étant vraisemblablement masquée par les pics CF_3.

Ces diverses constatations permettent d'entrevoir la possibilité de détermination par RMN de la composition énantiomérique de certaines molécules organiques susceptibles de se substituer à l'eau dans l'ion complexe $\{WO(O\text{-}O)F_3(H_2O)\}^-$.

Bien que ces hypothèses demandent à être vérifiées et appliquées à d'autres coordinats, il est à remarquer que les peroxotungstates constitueraient un moyen absolu de détermination de la pureté optique bien moins onéreux que l'utilisation du réactif de WHITESIDES (24-28) (complexes de terres rares avec des β-dicétones chirales, découverts par WHITESIDES en 1970 et commercialisés sous son nom).



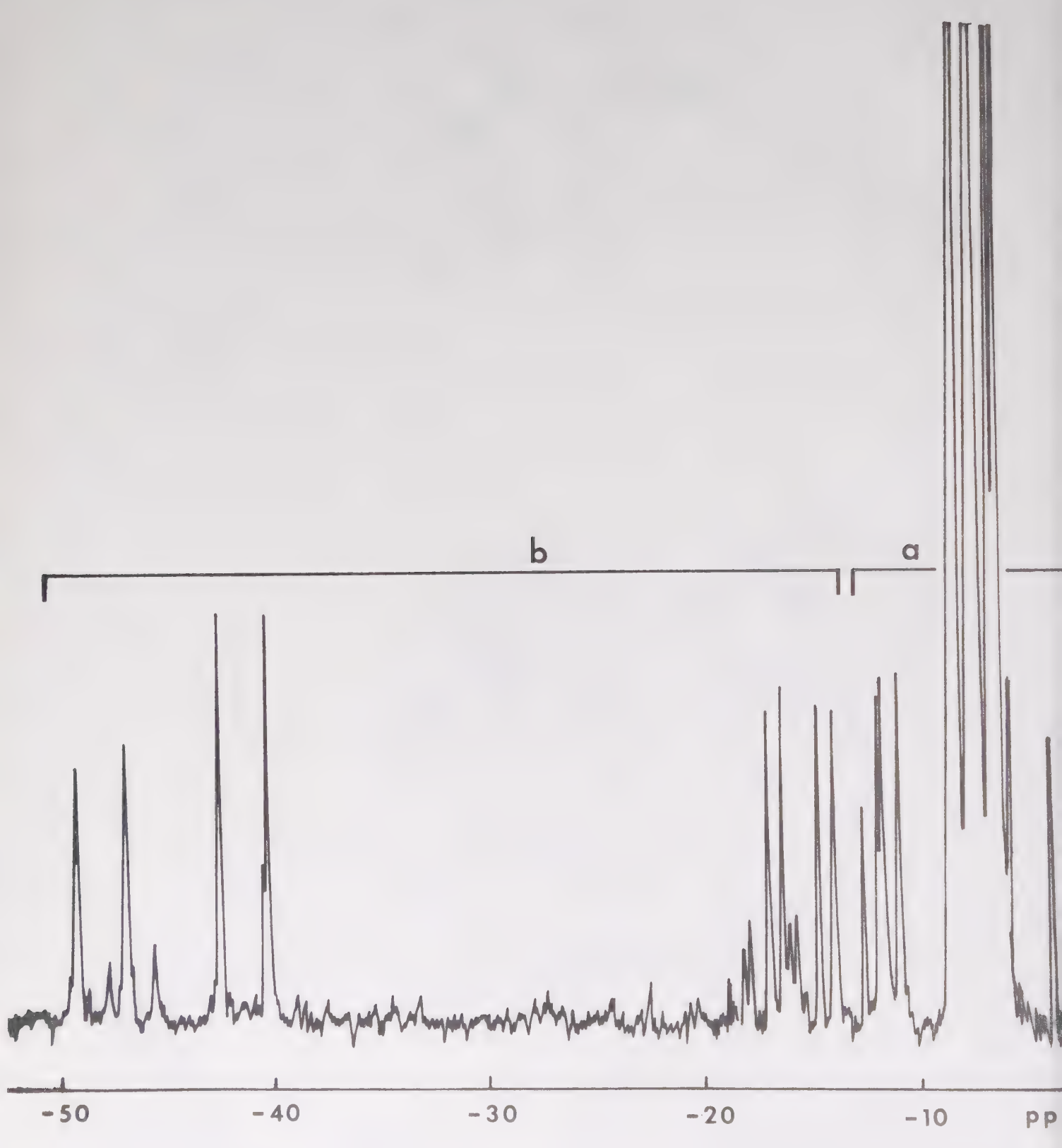
ISOMERE a



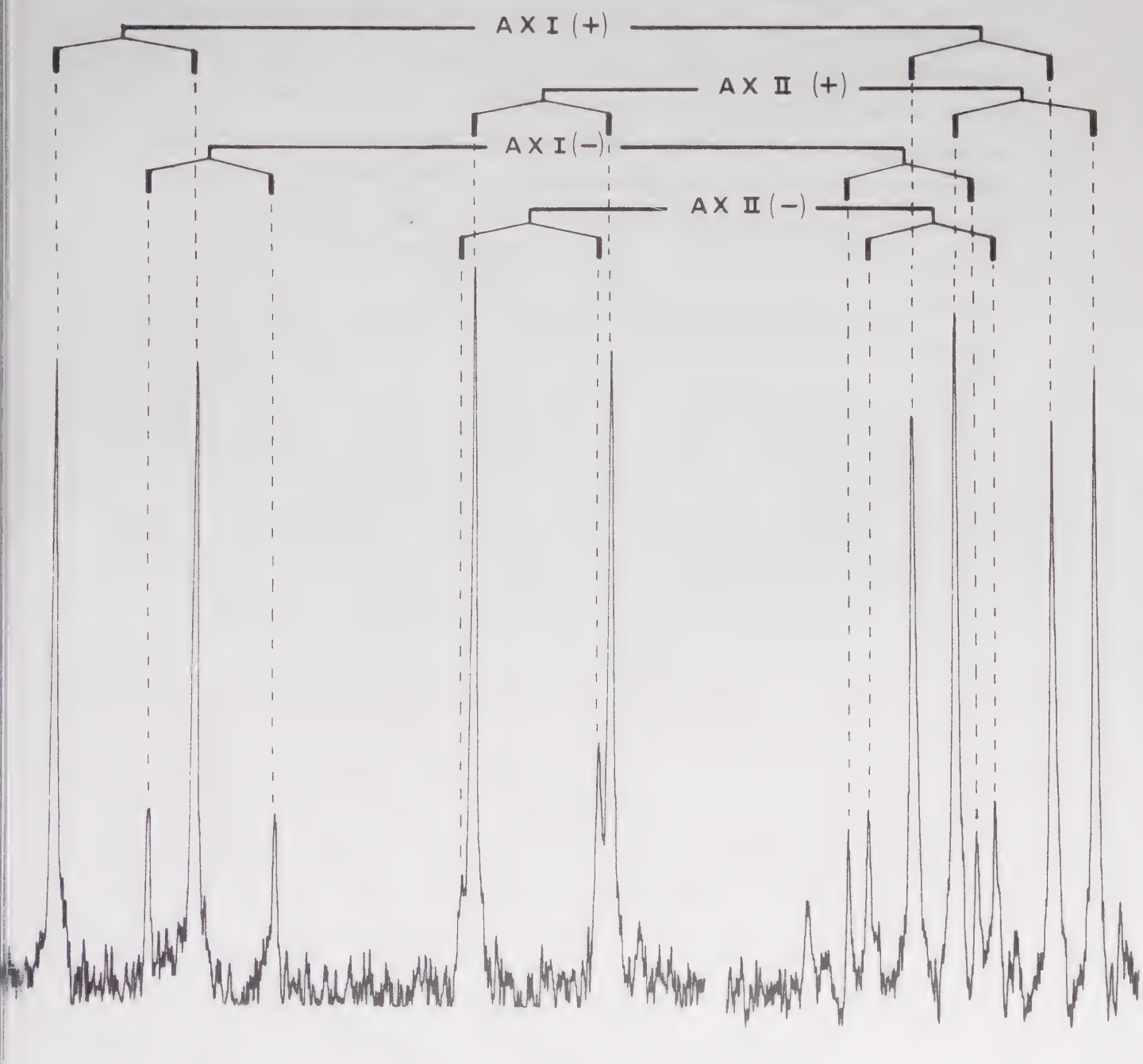
ISOMERE b

Schémas IV

Figure 10 - Spectre RMN ^{19}F, enregistré à -20° sur une solution du complexe $Et_4N[WO(O\text{-}O)F_2\{d.3\text{-}(trifluoroacétyl)camphorate\}]$ dans l'acétonitrile (référence : CF_3CO_2H).



gure 11 - Spectre RMN des atomes de fluor liés au tungstène dans les isomères de type b du complexe $Et_4N[WO(O\text{-}O)F_2\{d.3\text{-}(trifluoroacétyl)camphorate\}]$



CONCLUSION

Les ions oxoperoxodifluoro-β-dicétonatotungstates(VI), de formule générale $\{WO(O-O)F_2(RCOCHCOR')\}^-$ ont été caractérisés à l'état solide et en solution dans l'acétonitrile.

Les spectres RMN du proton et du fluor sont en accord avec deux isomères géométriques, de structure bipyramidale pentagonale, si la dicétone est symétrique. Si les substituants sont différents, leur permutation fait apparaître quatre isomères. L'un des carbonyles se situe toujours en *trans* de la liaison tungstène-oxygène terminal, et l'autre en *cis* ou *trans* du peroxyde, qui ne manifesterait donc pas d'effet π. La complexation par une dicétone asymétrique permet de confirmer la rigidité étonnante de ces espèces heptacoordinées. La présence de ce substituant asymétrique permet en outre de différencier les antipodes optiques, ce qui constitue un phénomène peu courant en RMN.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Synthèse des complexes

On mélange des solutions éthanoliques chaudes d'oxoperoxo-trifluoroaquotungstates(VI) de tétraéthylammonium et de β-dicétone en léger excès. Un solide cristallin blanc ou jaunâtre précipite immédiatement avec le dibenzoylméthane et par refroidissement avec les autres coordinats. Ces précipités sont filtrés, lavés avec un peu d'alcool et séchés au dessicateur. Les complexes peuvent être préparés de la même manière dans l'acétonitrile. Ils y sont cependant beaucoup plus solubles. Il est facile de déterminer à partir des spectres RMN ^{19}F que les réactions y sont immédiates et quantitatives.

2. Résultats analytiques

$(C_2H_5)_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(dbm)\}$:

Calc.% :	C	44,32	H	4,97	N	2,25	F	6,09	
Tr.% :		44,49		4,83		2,25		6,16	

$(C_2H_5)_4N\{WO(O\text{-}O)F_2(acac)\}$:

Calc.% :	C	31,28	H	5,41	N	2,80	F	7,62	O-peroxo	3,20
Tr.% :		31,25		5,48		2,84		7,41		3,0

$(C_2H_5)_4N\{WO(O-O)F_2(btfa)\}$:

Calc.% :	C	35,14	H	4,23	N	2,28	F	15,44		O-peroxo	2,60
Tr.% :		35,40		4,27		2,35		15,51			2,4

$(C_2H_5)_4N\{WO(O-O)F_2(ttfa)\}$:

Calc.% :	C	30,93	H	3,86	N	2,25	F	15,29	S	5,15	O-peroxo 2,58
Tr.% :		31,24		3,83		2,56		14,90		5,29	2,4

Le peroxyde a été dosé par la méthode à l'iodure de potassium et au thiosulfate de sodium. Le complexe avec hfa n'a pu donner lieu à une analyse élémentaire par suite de sa grande instabilité mais toutes les mesures sont en accord avec la formule proposée.

Les études RMN confirment la présence du groupement "peroxo", jouant le rôle de coordinat. L'intégration des spectres permet d'obtenir aisément le faible pourcentage de composé analogue non peroxydé (singulet marqué d'une astérisque dans les figures 5 et 6).

BIBLIOGRAPHIE

1. A. PICCINI, Z.anorg.Chem.,1892,1,52.
2. W.P. GRIFFITH, J.chem.Soc.,1964,p.5248.
3. M.T. YOUINOU, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.,1968,p.40.
4. P. SOUCHAY, Bull.Soc.chim.,1949,p.122.
5. W.P. GRIFFITH, J.chem.Soc.,1963,p.5345.
6. H. MIMOUN, I. SEREE de ROCH, L. SAJUS, Bull.Soc.chim.,1969,p.1481.
7. R. KERGOAT, J.E. GUERCHAIS, C.R.Acad.Sci.,Paris,1969,268,2304.
8. F. CHAUVEAU, P. SOUCHAY, C.R.Acad.Sci.,Paris,1972,274,168.
9. Y. BUSLAEV , V.P. TARASOV, S.P. PETROSYANTS, Dokl.Akad.Nauk.SSSR.,1970, 193,611.
10. Y. BUSLAEV , S.P. PETROSYANTS, V.P. TARASOV, Z.Strukt.Khim.,1970,11,1023.
11. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.,1973,p.1220.
12. W.P. GRIFFITH, T.D. WICKINS, J.chem.Soc.,(A),1968,p.397.
13. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, J.fluorine Chem., 1974,4,47.
14. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, J.less-common metals,1973,32,173.
15. D.F. EVANS, W.P. GRIFFITH, L. PRATT, J.chem.Soc.,1965,p.2182.
16. D. GRANDJEAN, R. WEISS, Bull.Soc.chim.,1967,p.3044.
17. P.K. HON, R.L. BELFORD, C.E. PFLUGER, J.Chem.Phys.,1965,43,1323.
18. P.K. HON, C.E. PFLUGER, R.L. BELFORD, Inorg.Chem.,1966,5,516.
19. E.L. MUETTERTIES, C.M. WRIGHT, Quart.Rev.,1967,21,109.
20. F.N. TEBBE, E.L. MUETTERTIES, Inorg.Chem.,1968,7,172.
21. R. DAVIS, M.N.S. HILL, C.E. HOLLOWAY, B.F.G. JOHNSON, K.H. AL-OBAIDI, J.chem.Soc.(A),1971,p.994.
22. E.L. MUETTERTIES, Inorg.Chem.,1973,12,1963.

23. C.H. HAUSER, F.W. SWAMER, J.T. ADAMS, Organic Reactions,1962,8,59.
24. G.M. WHITESIDES, D.W. LEWIS, J.Amer.Chem.Soc.,1970,92,6979.
25. G.M. WHITESIDES, D.W. LEWIS, J.Amer.Chem.Soc.,1971,93,5914.
26. H.L. GOERING, J.N. EIKENBERRY, G.S. KOERMER, J.Amer.Chem.Soc.,1971,93,5913.
27. R.R. FRASER, M.A. PETIT, J.K. SAUNDERS, Chem.Comm.,1971,p.1450.
28. M.D. Mc CREARY, D.W. LEWIS, L. WERNICK, G.M. WHITESIDES, J.Amer.Chem.Soc., 1974,96,1038.

CHAPITRE IV

PEROXODICÉTONATONIOBATES(V) ET TANTALATES(V)

INTRODUCTION

L'évaporation de solutions de polyniobates dans l'acide fluorhydrique additionnées d'eau oxygénée conduit à l'obtention de peroxopentafluoroniobate(V), $\{Nb(O-O)F_5\}^{2-}$ (1,2). L'augmentation du pH des solutions précédentes à l'aide d'hydroxydes permet la précipitation de diperoxotétrafluoroniobates(V), $\{Nb(O-O)_2F_4\}^{3-}$ (3). Mis à part un composé de formule dualistique 3 NaF, $Nb(O-O)F_3,H_2O$ (4), qui contiendrait soit des anions F^- et $\{Nb(O-O)F_5\}^{2-}$, soit l'ion $\{Nb(O-O)F_6\}^{3-}$, ce sont les seuls ions du niobium(V) connus jusqu'à présent, contenant des atomes de fluor et le groupement O_2^{2-} dans la sphère de coordination.

Nous avons caractérisé à l'état solide par analyse centésimale, spectroscopie infrarouge, clichés de poudres, et en solution par conductimétrie et RMN du proton et du fluor, une série de nouveaux peroxofluoroanions monomères du niobium(V) (5).

L'analogie chimique observée généralement entre les composés du niobium et du tantale nous a incité à étudier le comportement de ce dernier dans les mêmes conditions. L'intérêt est d'autant plus évident que par suite d'une relaxation, insuffisamment efficace, pour les complexes du niobium, nous n'avons pas pu localiser les atomes de fluor liés à l'ion métallique dans la sphère de coordination. Un deuxième intérêt s'y greffe : la connaissance de l'orientation du groupement peroxyde. En 1965, EVANS et coll. (6) le situaient perpendiculairement à la double liaison W = O dans l'ion $\{WO(O-O)F_4\}^{2-}$, c'est-à-dire suivant une diagonale du carré équatorial (chapitre III). Dans l'ion $\{Ta(O-O)F_5\}^{2-}$, ils le plaçaient à 45° de cette position. Jusqu'à présent, nous avons toujours observé cette orientation pour les oxoperoxotungstates, mais en est-il toujours de même pour les peroxotantalates, où les liaisons $p_\pi-d_\pi$ sont moins évidentes ?

RESULTATS ET DISCUSSION

Alors que BUSLAEV et KOPANEV (7) ont mis en évidence l'ion $\{NbOF_4(H_2O)\}^-$ par RMN du niobium dans les solutions aqueuses de $(NH_4)_3\{Nb_2O_2F_9\}$, nous avons, quant à nous, isolé de nouveaux ions contenant le groupe peroxo et quatre atomes de fluor $\{M(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}^-$, avec le cation tétraéthylammonium (chapitre I). Le remplacement de la molécule d'eau et d'un atome de fluor de la sphère de coordination par des coordinats bidentés chargés a permis d'obtenir les deux séries de chélates de formule générale $\{M(O\text{-}O)F_3(\beta\text{-dicet})\}^-$ (M = Nb, Ta; β-dicet = base conjuguée d'une β-dicétone).

TABLEAU I

Conductimétrie des solutions de complexes dans l'acétonitrile (concentration 10^{-3}M, t = 20°C)

Substituants R et R' de la β-dicétone	Composés	$\Lambda(\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2)$
	$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}$	149
	$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}$	139
R = R' = C_6H_5	$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(dbm)\}$	135
	$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(dbm)\}$	126
R = R' = CH_3	$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(acac)\}$	174
	$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(acac)\}$	162
R = C_6H_5; R' = CF_3	$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(btfa)\}$	154
	$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(btfa)\}$	136
R = C_4H_3S; R' = CF_3	$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(ttfa)\}$	147
	$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(ttfa)\}$	144
R = R' = CF_3	$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(hfa)\}$	178

Les valeurs obtenues pour la *conductivité molaire*, consignées dans le tableau II, sont en accord avec la présence d'électrolytes 1:1 en solution dans l'acétonitrile.

TABLEAU II

Position en cm^{-1} et attribution proposée pour les principales bandes infrarouges de la partie inorganique des complexes.

Complexes	ν(O-O)	ν(Nb-F)	ν(Nb<O-O>)
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(dbm)\}$	884 TF	605 ép; 593 TF	575 F; 532 F
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(acac)\}$	880 TF	605 ép; 585 TF	575 F; 524 m
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(btfa)\}$	884 TF	610 ép; 593 TF	582 F; 540 F
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(ttfa)\}$	886 TF	612 ép; 595 TF	580 F; 538 m
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(dbm)\}$	856 TF	552 TF; 533 TF	610 m; 586 m
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(acac)\}$	857 TF	562 TF; 535 TF	608 ép.; 583 F
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(btfa)\}$	862 TF	563 TF;545 TF;530 ép.	623 m; 591 F
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(ttfa)\}$	860 TF	565 TF;538 TF;520 ép.	624 m; 593 F
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(hfa)\}$	850 TF	560 l; 515 ép.	612 ép. 588 ép.

TF : très fort; F : fort; m : moyen; ép. : épaulement; l : large.

Sur *les spectres infrarouges* des solides, on distingue les bandes d'absorption du cation, du coordinat et de la partie inorganique. Une attribution est proposée dans le tableau II pour les vibrations de cette dernière. Aucune vibration de liaison à caractère multiple M = O ou ponté M-O-M n'est décelée. Les bandes intenses observées vers 850 cm^{-1} d'une part et vers 600 cm^{-1} d'autre part peuvent être attribuées au groupement peroxo bidenté. Une telle

assignation est proposée compte tenu des déterminations structurales par diffraction de rayons X (9,10) et des études spectroscopiques de di et triperoxocomplexes du niobium et du tantale (11,12,13). L'attribution de ces bandes est cependant rendue délicate par suite de l'apparition vers 500-600 cm^{-1} de celles dues aux vibrations de valence ν(M-F).

On a comparé les clichés de poudres obtenus par diffraction de rayons X en chambre DEBYE-SCHERRER avec ceux d'autres complexes du molybdène (14), du tungstène (chapitres II et III), du titane (15), du vanadium (15) et de l'étain (16). Les fortes analogies décelées laissent prévoir une isotypie entre plusieurs composés d'une même dicétone. Avec le dbm par exemple, c'est le cas pour les dérivés suivants : $Et_4N\{MoO_2F_2(dbm)\}$, $Et_4N\{WO_2F_2(dbm)\}$, $Et_4N\{WO(O-O)F_2(dbm)\}$, $Et_4N\{TiF_4(dbm)\}$, $Et_4N\{VOF_3(dbm)\}$, $Et_4N\{SnF_4(dbm)\}$, $Et_4N\{NbOF_3(dbm)\}$ (16) , $Et_4N\{Nb(O-O)F_3(dbm)\}$, $Et_4N\{Ta(O-O)F_3(dbm)\}$.

R.M.N. DES COORDINATS

Les déplacements chimiques des protons et des fluors des molécules organiques (forme énol) et des coordinats peuvent être comparés à partir du tableau III. Les faibles variations de δ observés pour les protons des radicaux méthyle, phényle et thénoyle, ne permettent pas de conclure aux liaisons des dicétones à l'ion métallique. Toutefois, la disparition des signaux correspondants aux protons énoliques, situés entre 11 et 17 ppm, suggère l'existence de deux liaisons par l'oxygène des carbonyles, par suite de la formation d'un coordinat négatif. Les signaux attribuables aux protons centraux (CH), pointés entre 5,5 et 7,2 ppm; situés dans le domaine des déplacements attendus pour des protons à caractère aromatique, confirme ce mode de coordination.

TABLEAU III

Spectres RMN mesurés à 25°C avec des solutions dans CH_3CN ou CD_3CN (2 à 5.10^{-1}M) des complexes $Et_4N\{M(O\text{-}O)F_3(\beta\text{-dicet})\}$ et des β-dicétones sous forme énol. Les déplacements chimiques sont notés en ppm, ^1H positivement vers les champs faibles (référence TMS), ^{19}F positivement vers les champs forts (référence CF_3CO_2H).

Composés			CH_3 ou $^*C_6H_5$ ou $^*C_4H_3S$	CF_3
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(dbm)\}$		7,18	7,63; 8,23	
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(dbm)\}$		7,09	7,60; 8,06	
DbmH	17,0	6,97	7,56; 8,04	
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(acac)\}$		5,75	2,06; 2,10	
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(acac)\}$		5,58	1,92; 1,85	
AcacH	15,4	5,50	1,98	
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(hfa)\}$		6,65		- 0,1; - 1,0
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(hfa)\}$		6,40		- 0,7; - 1,2
HfaH	10,9	6,48		0,0
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(btfa)\}$		6,78; 6,81	7,54; 8,06	- 1,2; - 1,6
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(btfa)\}$		6,74; 6,77	7,51; 8,02	- 1,5; - 1,8
BtfaH	13,2	6,75	7,62; 7,97	- 0,4
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(ttfa)\}$		6,68; 6,71	7,21; 7,94	- 1,5; - 1,8
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(ttfa)\}$		6,70; 6,72	7,22; 8,01	- 2,1; - 2,4
TtfaH	17,0	6,62	7,20; 7;92	- 1,4

* centre des multiplets.

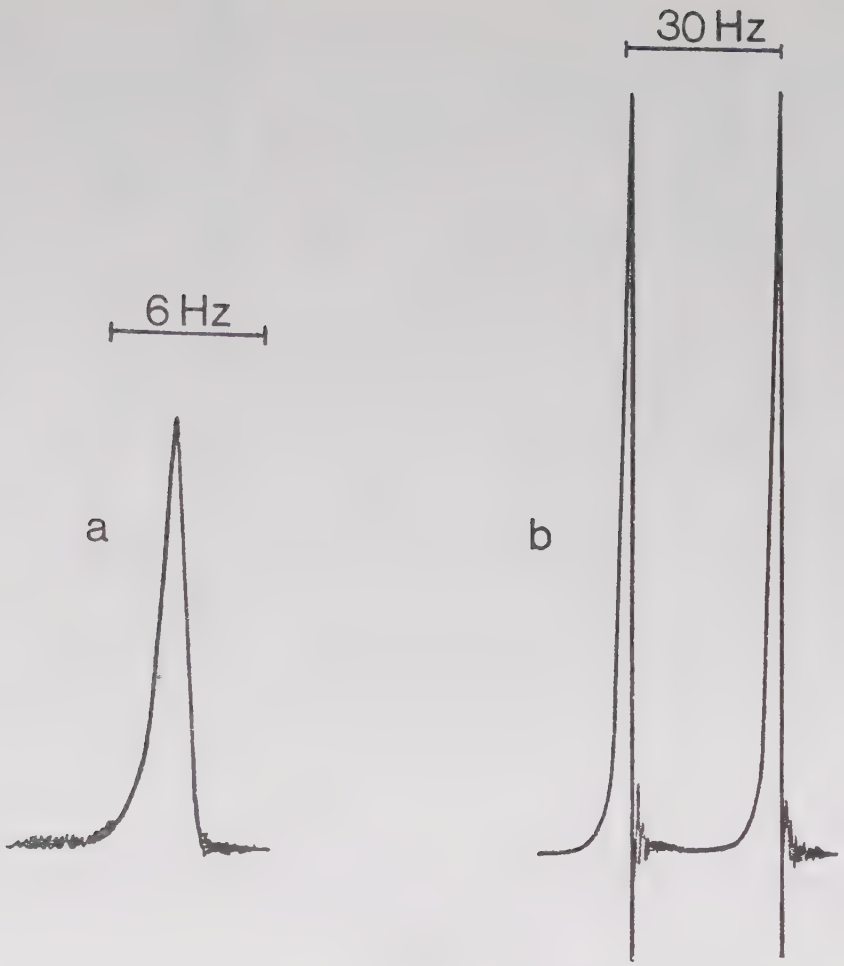


Figure 1 - Spectres RMN enregistrés sur des solutions dans l'acétonitrile du complexe $Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(hfa)\}$

a : proton central b : radicaux CF_3.

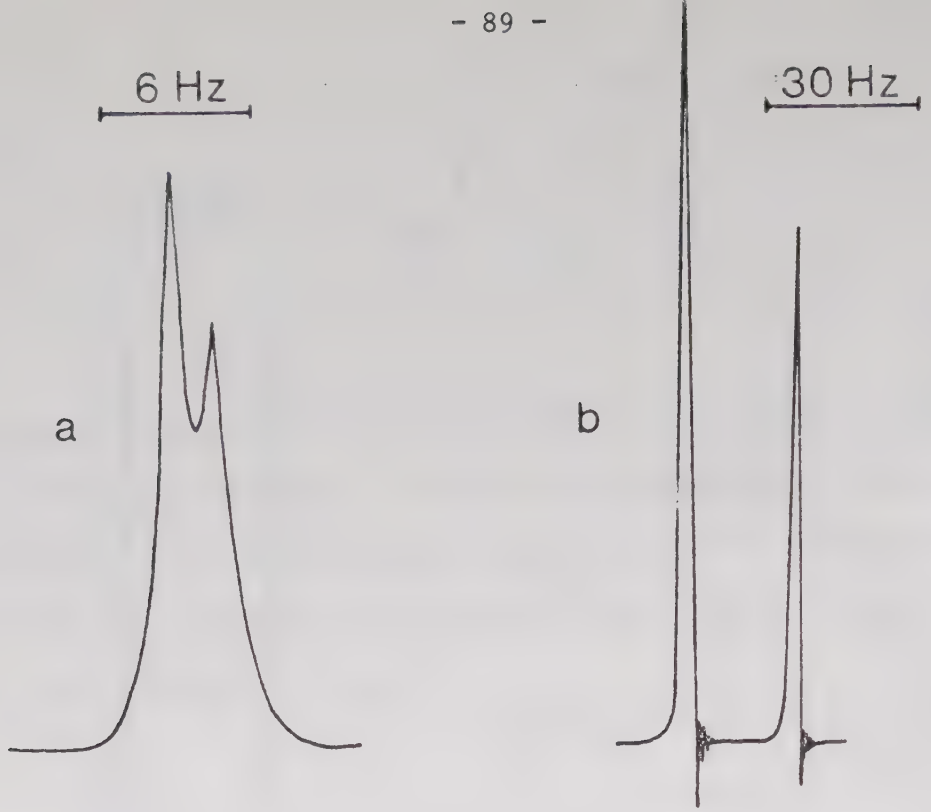


Figure 2 - Spectres RMN enregistrés sur des solutions dans l'acétonitrile du complexe $Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(ttfa)\}$

a : proton central b : radicaux CF_3.

Pour les chélates à coordinats symétriques (acac, hfa), il apparaît deux singulets d'égale intensité, attribuables aux radicaux CH_3 de l'acétylacétone, ou aux groupements CF_3 de l'hexafluoroacétylacétone (fig. 1b). Par contre, pour les chélates à coordinats dissymétriques (btfa et ttfa), deux pics CF_3 d'intensités inégales sont observés en RMN (^{19}F) (fig. 2b). La possibilité d'une dissociation partielle doit être rejetée, car l'addition de la molécule organique à la solution de complexe fait apparaître un pic supplémentaire dû au coordinat non lié. Il faut donc admettre l'existence dans l'acétonitrile de deux isomères si la dicétone n'est pas symétrique. De plus, cette hypothèse est confirmée par la présence de deux pics d'intensités inégales (fig. 2a), attribuables aux protons centraux, pour les coordinats btfa et ttfa, alors qu'un seul signal est pointé pour les chélates contenant les dicétones symétriques (fig. 1a). D'autre part, alors que dans les *cis*-dioxo *trans*-difluoro β-dicétonatotungstates (chapitre II), la structure fine due aux couplages ortho-méta-para des protons des cycles benzoyle et thénoyle est conservée par rapport aux dicétones libres, elle est rendue très complexe dans les chélates du niobium et du tantale.

R.M.N. DES FLUORS LIES AU METAL

Seuls les *spectres* RMN (^{19}F) des solutions organiques contenant l'anion $\{NbF_6\}^-$, où les atomes de fluor sont tous équivalents, ont permis jusqu'à présent d'observer les couplages J(Nb-F) (17,18). Pour des ions tels que $\{NbOF_5\}^{2-}$ (19), $\{Nb(O-O)F_5\}^{2-}$ (6), $\{NbF_7\}^{2-}$ (20), l'absence de symétrie cubique ne permet pas de distinguer les couplages J(Nb-F), ni ceux des atomes de fluor non équivalents entre eux, à cause des propriétés nucléaires du niobium (I = 9/2). Dans ce cas, les spectres RMN (^{19}F) ne présentent en général qu'une bande étalée, dont la largeur à mi-hauteur peut atteindre plusieurs milliers de hertz. Cette absence de structure fine diminue considérablement l'intérêt de cette méthode spectroscopique, au moins dans son application à l'étude des signaux des atomes de fluor directement fixés au niobium. Par contre, le moment quadrupolaire très

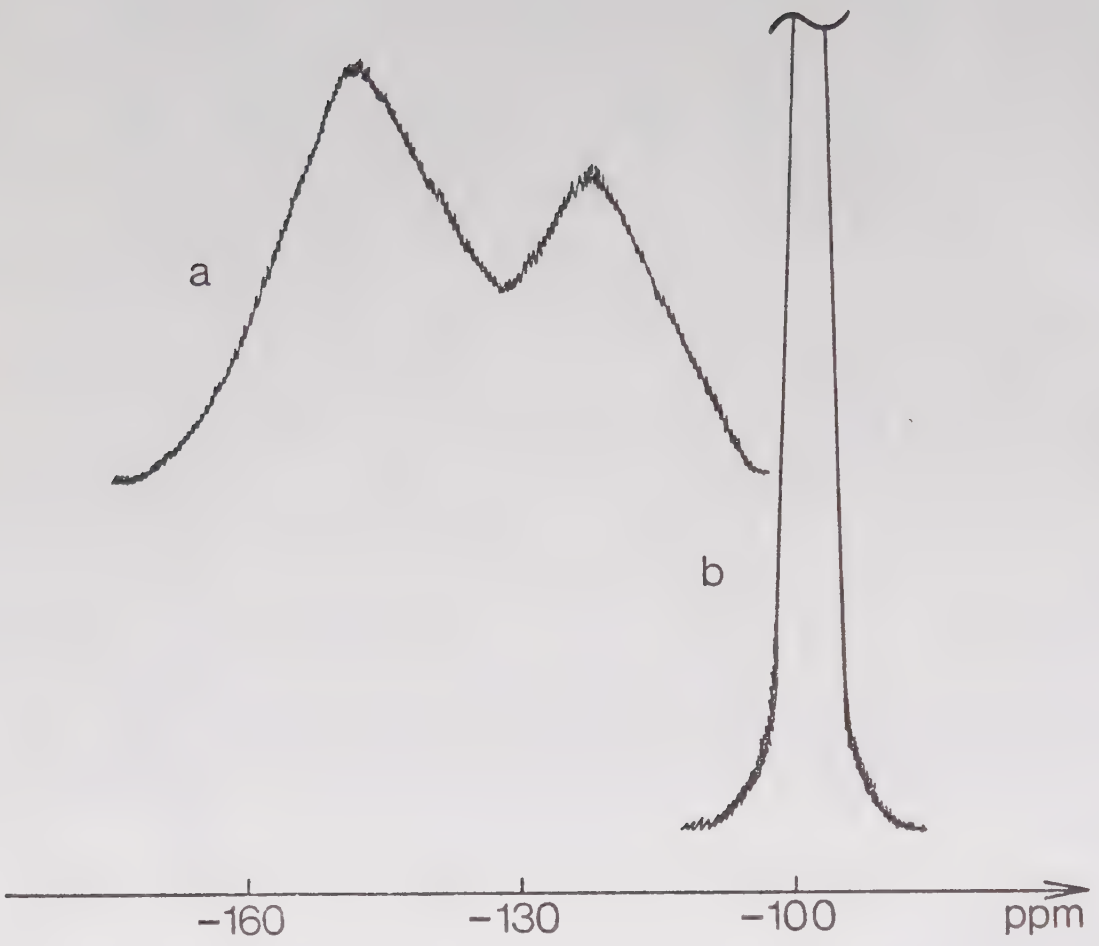


Figure 3 - Spectre RMN des atomes de fluor liés au métal dans les complexes

a : $Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(ttfa)\}$ (solvant : CH_3CN - t : -20°)

b : $Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}$ (solvant : MeOH - t : -20°).

élevé du tantale (35 fois celui du niobium) entraîne la disparition de tout vestige de couplage tantale-fluor, même pour l'ion $\{TaF_6\}^-$ (21), où le gradient de champ électrique doit être très faible.

Le spectre R.M.N. du complexe $Et_4N\{Nb(O-O)F_3(ttfa)\}$, très soluble dans l'acétonitrile (1M) présente deux massifs (fig.3), dont la largeur à mi-hauteur contraste avec celle du pic attribuable aux quatre fluors équivalents du composé de départ.

En ce qui conserne les fluors liés au tantale (tableau IV), le spectre est de type AX_2 si la dicétone est symétrique (fig.4), alors que deux systèmes AX_2 sont présents si elle est dissymétrique (fig.5). Ceci est compatible avec l'existence d'un ou deux isomères géométriques prévue par RMN des coordinats. La résolution des spectres n'est pas altérée par chauffage, jusqu'à environ +60°C, température à laquelle les produits commencent à se décomposer.

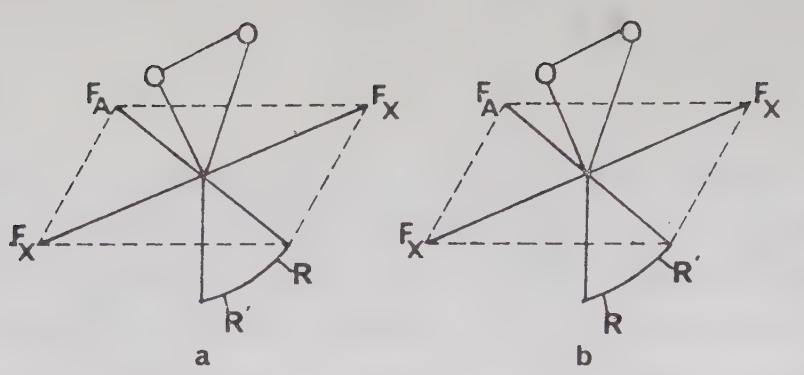
STEREOCHIMIE - CONSIDERATIONS SUR L'ORIENTATION DU GROUPEMENT PEROXO

Deux remarques essentielles concernant la symétrie de la molécule peuvent être faites à partir des spectres RMN :

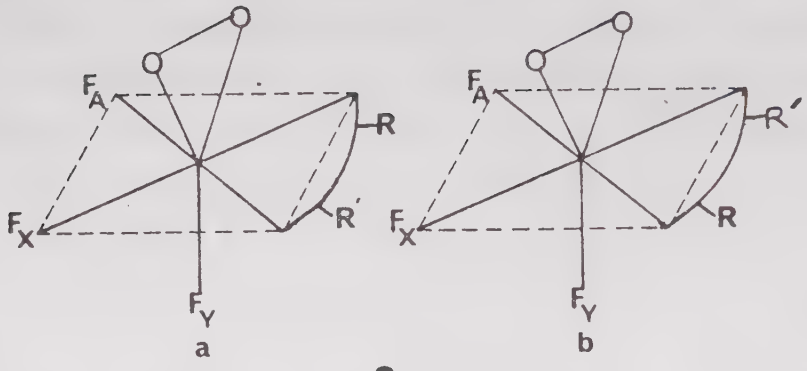
- le plan de la dicétone est un plan de symétrie;
- le plan médiateur, orthogonal à la dicétone n'est pas un plan de symétrie.

Les structures de type prisme trigonal chapeauté (schémas I_3, I_4 et I_5) que nous avions considéré pour l'ion complexe de départ, ne peuvent donc être retenues. Il en est de même des octaèdres chapeautés, obtenus à partir des géométries précédentes par balancement du peroxyde dans son plan.

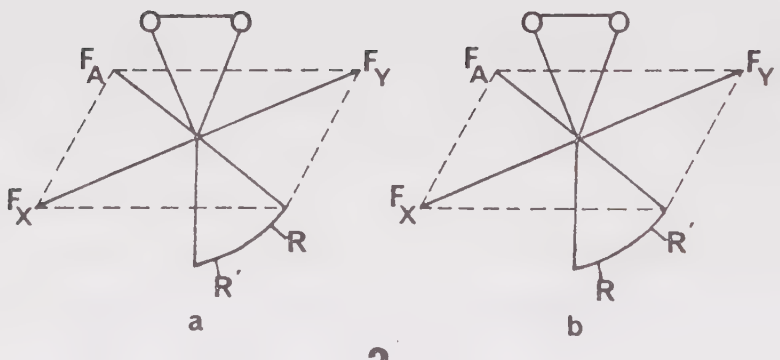
Par contre, la bipyramide pentagonale I_1 semble en accord avec tous les spectres RMN. Un mécanisme attrayant peut être envisagé : avec quatre fluors aux sommet du carré équatorial, on s'attend à ce que le peroxo occupe une position médiane, par suite de répulsions électrostatiques.



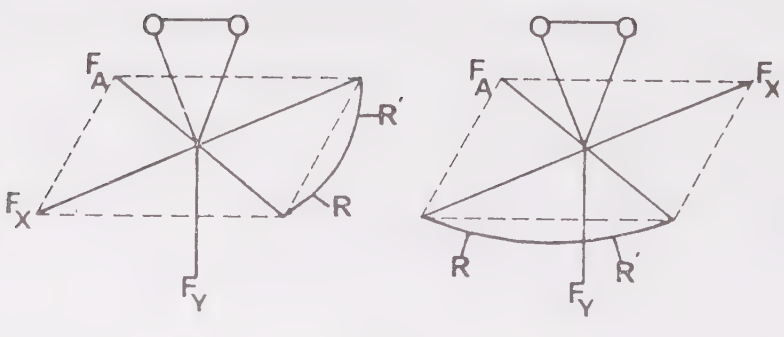
1



2



3



4 5

Schémas I

TABLEAU IV

Spectres RMN des fluors liés au tantale enregistrés à -20°C avec des solutions dans CH_3CN (2 à 5.10^{-1}M) des complexes $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(\beta\text{-dicet})\}$

Composés	Déplacements chimiques des atomes de fluor liés au tantale		J(F-F) en Hz
	Doublets F_X	*Triplets* F_A	
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(acac)\}$	- 94,3 ; - 93,9	- 68,6; - 68,2; - 67,8	25
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(hfa)\}$	-107,2 ; -106,8	- 82,4; - 82,0; - 81,6	23
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(btfa)\}$	- 98,9 ; - 98,4 - 99,1 ; - 98,7	- 72,4; - 72,0; - 71,6 - 75,8; - 75,4; - 75,0	25 24
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(ttfa)\}$	- 97,7 ; - 97,3 - 97,8 ; - 97,4	- 74,4; - 74,0; - 73,6 - 76,4; - 76,0; - 75,6	25 24

Les déplacements chimiques sont notés en ppm, positivement vers les champs forts par rapport au CF_3CO_2H utilisé en référence externe. Le complexe du dibenzoylméthane n'a pas été étudié, par suite d'une trop faible solubilité.

Figure 4 - Spectre RMN ^{19}F des atomes de fluor liés au tantale dans le complexe $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(acac)\}$ (solvant : CH_3CN - t : -20° - référence : CF_3CO_2H).

$$\left[Ta(O\text{–}O)F_3(acac)\right]^-$$

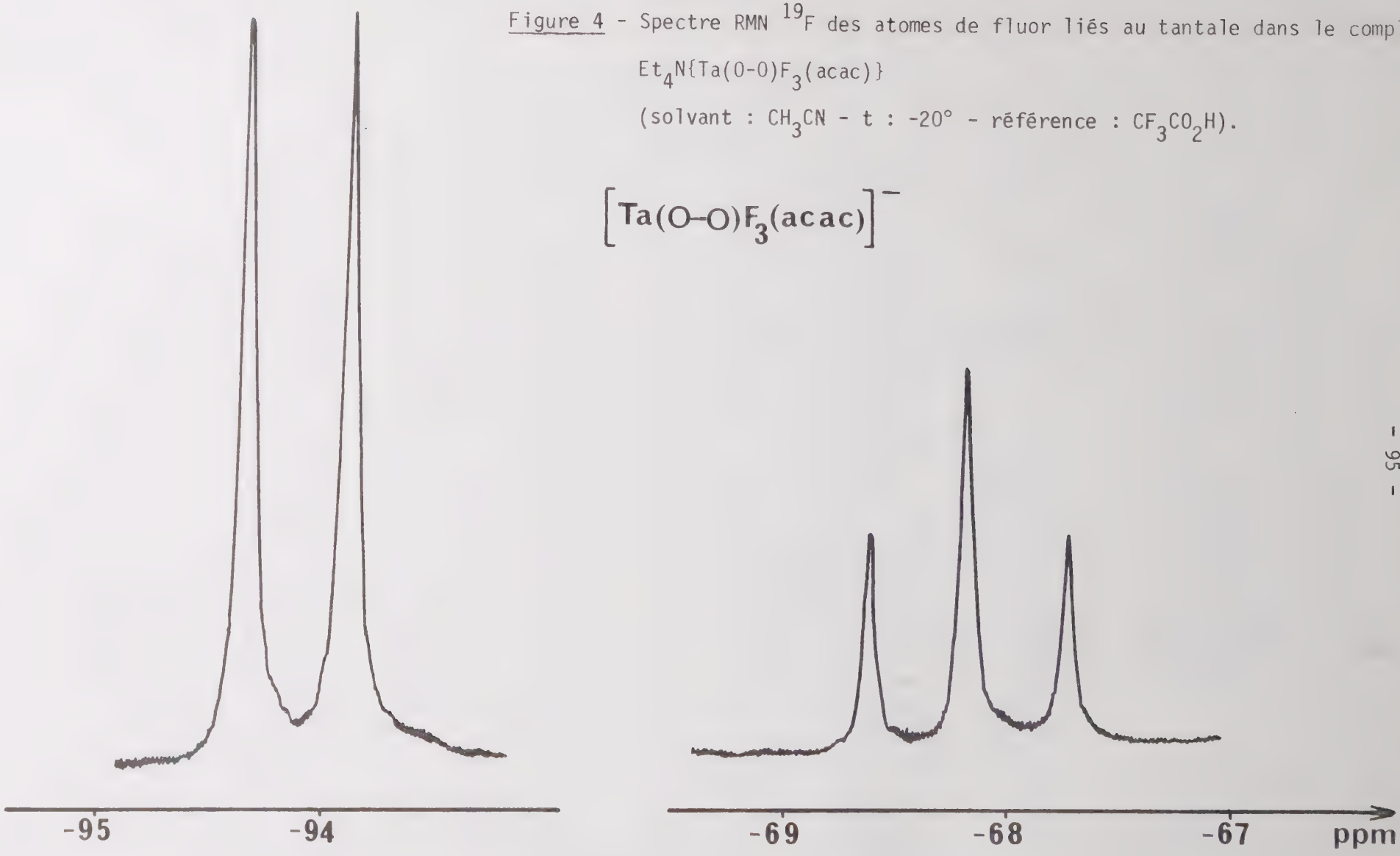
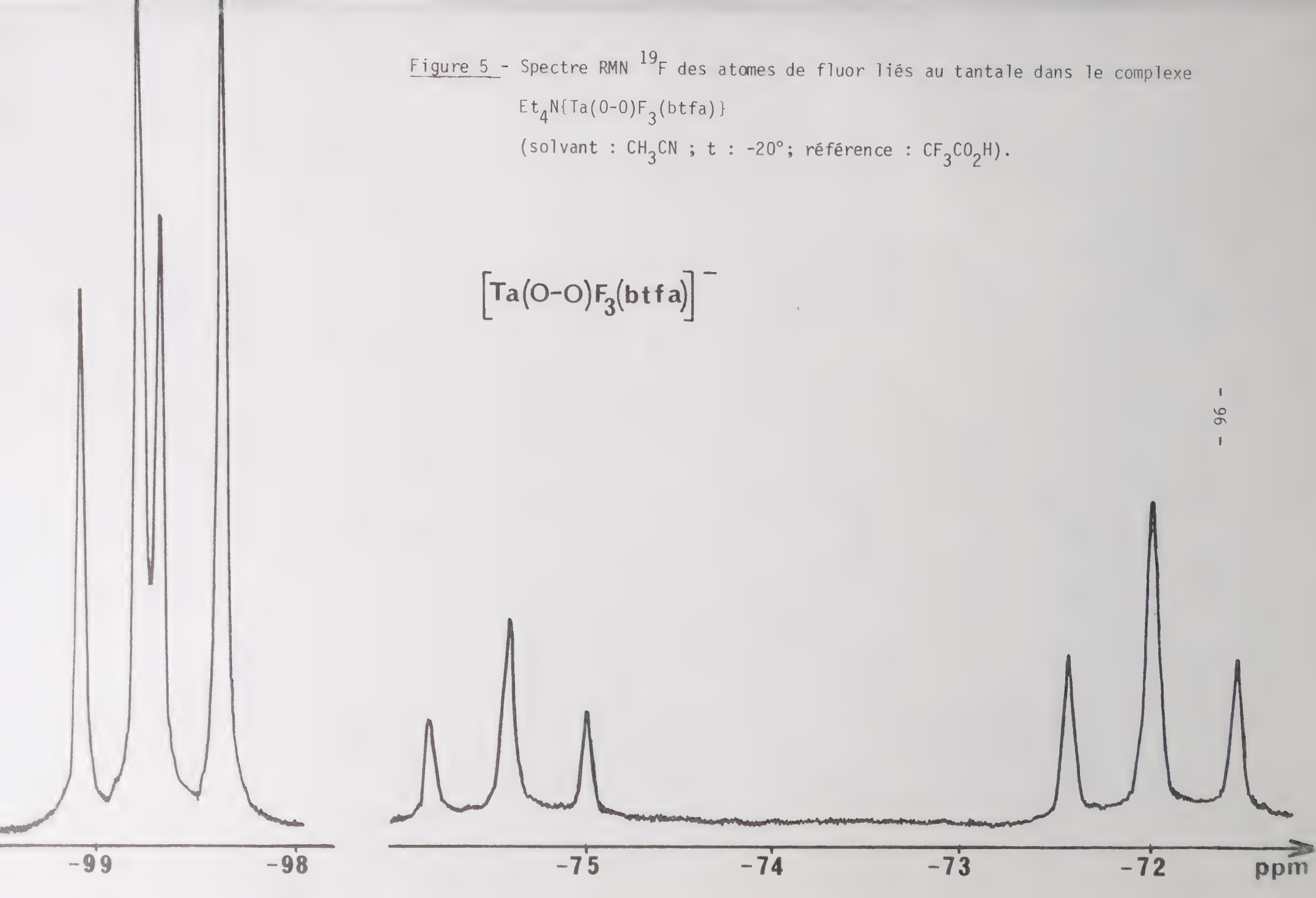
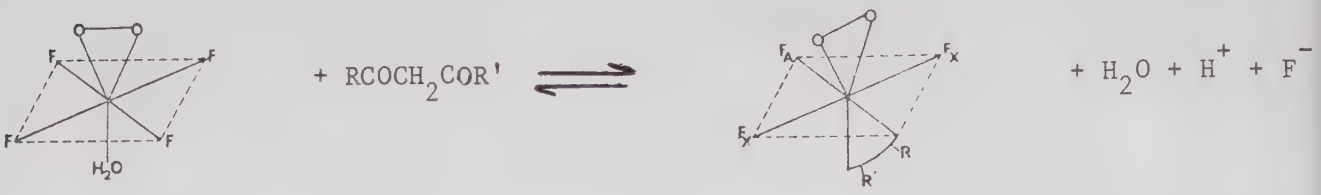


Figure 5 - Spectre RMN ^{19}F des atomes de fluor liés au tantale dans le complexe $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(btfa)\}$ (solvant : CH_3CN ; t : -20°; référence : CF_3CO_2H).

$\left[Ta(O\text{-}O)F_3(btfa)\right]^-$

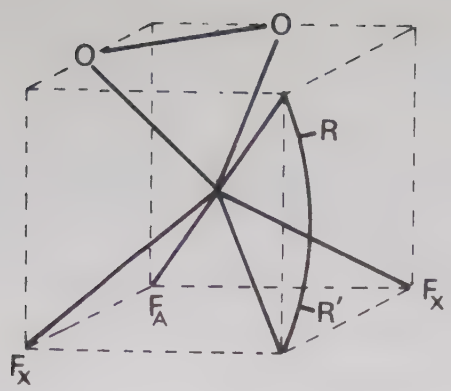


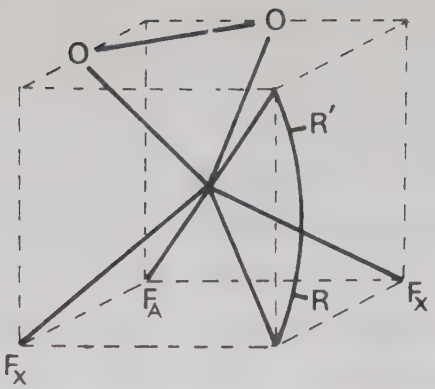
La complexation par un groupement encombré, qui, par surcroît, possède une charge répartie sur le cycle fait que le peroxo s'oriente orthogonalement à la dicétone, donnant une structure bipyramidale pentagonale (schémas II) comme pour les peroxotungstates.



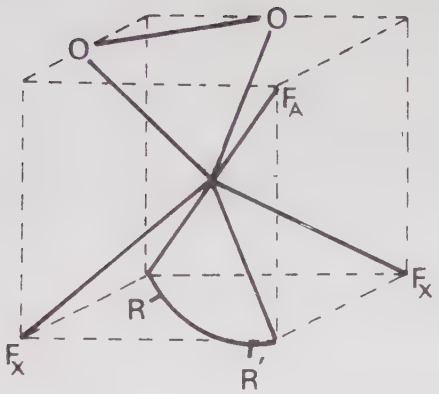
Schémas II

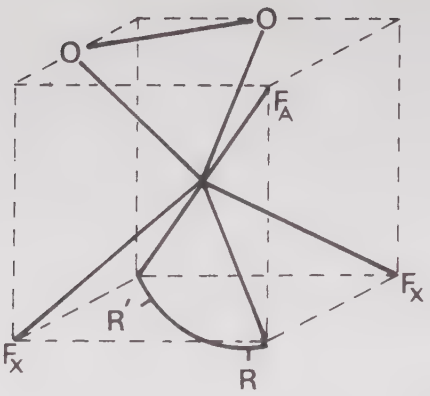
Cependant, ce type de géométrie ne permet pas de relier les déplacements chimiques au caractère π des liaisons. Le fluor est un meilleur donneur π que le coordinat organique. Les fluors F_X situés alors en *trans* l'un de l'autre, devraient donc apparaître à champ plus élevé que F_A, placé en *trans* de la dicétone, ce qui n'est pas le cas. Les déplacements chimiques des fluors F_X seraient en faveur d'une entité F_X-Ta-F_X angulaire. En raisonnant en termes de géométries idéales, nous sommes alors amenés à considérer l'antiprisme 4-3. Compte tenu des symétries que doit posséder la molécule, seules deux possibilités existent (schémas III). Il paraît bien difficile de faire un choix entre les isomères III.1 et III.2 dans ce type de géométrie.





1





2

Schémas III

CONCLUSION

Les β-dicétones réagissent sur les ions $\{M(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}^-$ pour donner les chélates $\{M(O\text{-}O)F_4(dicet)\}^-$ (M = Nb et Ta). Deux isomères géométriques existent en solution dans l'acétonitrile si la dicétone n'est pas symétrique.

Les systèmes AX_2 attribuables aux atomes de fluor liés au tantale sont en accord avec deux types de structure : la bipyramide pentagonale et l'antiprisme à bases carrée et triangulaire. Cependant, cette dernière géométrie semble devoir être retenue préférentiellement, compte tenu des positions relatives des signaux RMN.

Comme les oxoperoxotungstates, ces complexes heptacoordinés sont d'une rigidité surprenante.

La détermination de la structure cristalline du composé $Et_4N\{Ta(O-O)F_3(dbm)\}$ par diffraction de rayons X a montré que les coordinats se répartissaient de manière statistique autour de l'atome central et n'a donc pas permis une évaluation des longueurs de liaisons.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Synthèse des complexes

a) peroxotrifluoro(β-dicétonato)niobates(V) de tétraéthylammonium

On mélange des solutions éthanoliques de peroxotétrafluoro-aquoniobate(V) de tétraéthylammonium et de dicétone en léger excès par rapport à la stoechiométrie 1:1. Un solide cristallin jaune précipite immédiatement avec le dibenzoylméthane et par refroidissement avec les autres coordinats.

Tous les précipités, bien cristallisés, sont filtrés, lavés avec un peu d'alcool et séchés au dessicateur.

b) peroxotrifluoro(β-dicétonato)tantalates(V) de tétraéthylammonium

On mélange dans l'acétonitrile des solutions de peroxotétra-fluoroaquotantalate(V) de tétraéthylammonium et de dicétone en léger excès. Les solides cristallins plus ou moins jaunes suivant le coordinat sont précipités à l'éthanol, sauf avec le dibenzoylméthane pour lequel la solubilité du composé est faible, filtrés et recristallisés dans le dichlorométhane.

Ce sont, à notre connaissance, avec les peroxotungstates les premiers exemples où coexistent dans la sphère de coordination d'un métal le groupement peroxyde et une β-dicétone. L'eau oxygénée conduit avec des produits β-dicarbonylés à des réactions explosives, en présence d'ions

métalliques. C'est pourquoi, pour les éviter, on opère avec une matière première déjà peroxydée, dissoute dans un solvant organique.

2. Résultats analytiques

Le peroxyde a été dosé par la méthode à l'iodure de potassium et au thiosulfate de sodium. Cette méthode n'est toutefois pas très précise, et l'est d'autant moins que les solutions sont colorées.

Les complexes avec hfa n'ont pu donner lieu à une analyse élémentaire par suite de leur instabilité. Cependant, les dosages des groupements peroxydes ont été vérifiés au laboratoire et les enregistrements des spectres RMN nous permettent de confirmer leur analogie avec les autres dicétonates.

$(C_2H_5)_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(dbm)\}$

Calc.% :	C	51,62	H	5,84	F	10,65	O"peroxo" 2,99
Tr.% :		51,56		5,81		10,48	3,8

$(C_2H_5)_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(acac)\}$

Calc.% :	C	37,97	H	6,61	F	13,86	O"peroxo" 3,89
Tr.% :		37,27		6,60		15,72	3,1

$(C_2H_5)_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(btfa)\}$:

Calc.% :	C	41,01	H	4,97	F	21,62	O"peroxo" 3,03
Tr.% :		41,30		5,02		21,70	3,6

$(C_2H_5)_4N\{Nb(O\text{-}O)F_3(ttfa)\}$:

Calc.% :	C	36,04	H	4,53	F	21,38
Tr.% :		35,34		4,65		21,42

$(C_2H_5)_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(dbm)\}$:

Calc.%	:	C	44,32	H	4,97	N	2,25	F	9,14	O"peroxo"	2,58
Tr.%	:		44,33		5,03		2,20		9,00		2,3

$(C_2H_5)_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(btfa)\}$:

Calc.%	:	C	35,14	H	4,23	N	2,28	F	18,53	O"peroxo"	2,60
Tr.%	:		35,19		4,27		2,56		18,45		2,7

$(C_2H_5)_4N\{Ta(O\text{-}O)F_3(ttfa)\}$:

Calc.%	:	C	30,93	H	3,86	N	2,25	F	18,35	O"peroxo"	2,58
Tr.%	:		30,32		4,17		2,62		19,66		2,5

BIBLIOGRAPHIE

1. A. PICCINI, Z.anorg.Chem.,1892,2,21.
2. C.W. BLAKE, E.F. SMITH, J.Amer.Chem.Soc.,1905,27,1140.
3. N. VULETIC, C. DJORDJEVIC, Croat.Chem.Acta,1971,43,271.
4. C.W. BLAKE, E.F. SMITH, J.Amer.Chem.Soc.,1908,30,1637.
5. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, J.less-common metals,1973,32,153.
6. D.F. EVANS, W.P. GRIFFITH, L. PRATT, J.chem.Soc.,1965,p.2182.
7. Y. BUSLAEV , B. KOPANEV, Dokh.Akad.Nauk.SSSR,1971,196,829.
8. D.F. EVANS, C. ZAWOSKII, R.L. RAY, J.Chem.Phys.,1965,69,3878.
9. G. MATHERN, R. WEISS, R. ROHMER, Chem.Comm.,1969,p.70.
10. G. MATHERN, R. WEISS, R. ROHMER, Chem.Comm.,1970,p.153.
11. W.P. GRIFFITH, J.chem.Soc.,1964,p.5248.
12. W.P. GRIFFITH, J.chem.Soc.,(A),1967,p.590.
13. C. DJORDJEVIC, N. VULETIC, Inorg.Chem.,1968,7,1864.
14. R. KERGOAT, J.M. MAUGUEN, J.E. GUERCHAIS, J.Inorg.Nucl.Chem.,1973,35,3970.
15. J. SALA-PALA, Thèse doctorat ès-sciences physiques,1974,Brest.
16. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, résultats non publiés.
17. K.J. PACKER, E.L. MUETTERTIES, J.Amer.Chem.Soc.,1963,85,3035.
18. H. KOPPEL, M. SCHONHERR, L. KOLDITZ, Z.Chem.,1971,11,29.
19. Y. BUSLAYEV, V.A. SCHERBAKOV, Z. Strukt.Khim.,1966,7,345.
20. J.A.S. HOWELL, K.C. MOSS, J.Chem.Soc.(A),1971,p.2481.
21. J.A.S. HOWELL, K.C. MOSS, J.Chem.Soc.(A),1971,p.2483.

CHAPITRE V

SUBSTITUTION DE LA MOLÉCULE D'EAU DES AQUOCOMPLEXES PAR DES COORDINATS MONODENTÉS.

ÉTUDE COMPARATIVE DES COMPOSÉS DU MOLYBDÈNE, DU TUNGSTÈNE DU NIOBIUM ET DU TANTALE.

INTRODUCTION

Dans les anions tétraédriques $(M^{II}Cl_4)^{2-}$, il est possible d'éliminer l'un des coordinats Cl^- et de le remplacer par une molécule L plus volumineuse telle qu'une phosphine (1) ou une pyridine (2) afin d'obtenir un ion $(MCl_3L)^-$. Avec les ions octaédriques $(MX_6)^{n-}$, $(MOX_5)^{n-}$, $(MO_2X_4)^{n-}$, on constate souvent que le coordinat H_2O ou NH_3 peut prendre la place d'un coordinat monoatomique et ceci avec des ions métalliques de degrés d'oxydation divers, par exemple $\{FeF_5(H_2O)\}^{2-}$ (3), $\{MoOBr_4(H_2O)\}^-$ (4), $\{WO_2F_3(H_2O)\}^-$ (5), $\{TiF_5(H_2O)\}^-$ (6). Le coordinat H_2O peut être remplacé quelquefois dans les solides par une molécule d'acétonitrile comme dans $\{ReOBr_4(CH_3CN)\}^-$ (7), $\{TiBr_5(CH_3CN)\}^-$ (8). Nous décrivons dans ce chapitre les résultats obtenus avec les peroxoanions $\{WO(O-O)F_3L\}^-$, $\{Nb(O-O)F_4L\}^-$, $\{Ta(O-O)F_4L\}^-$, et les dioxoanions $\{WO_2F_3L\}^-$ et $\{MoO_2F_3L\}^-$, L étant un oxyde de pyridine substituée, ou l'oxyde de triméthylphosphine. Ces produits sont préparés à partir des aquoanions décrits dans la première partie de ce mémoire.

Ces composés ont été isolés et analysés à l'état solide. L'examen des solutions est entrepris par RMN du fluor mais également par RMN des protons, les coordinats organiques constituant une sonde supplémentaire par rapport aux anions complexes de départ.

L'étude de leur stéréolabilité,et des processus de dissociation a également été abordée. Cependant, des conclusions définitives n'ont pu être tirées, étant donné l'appareillage RMN utilisé (JEOL C 60 HL).

I. OXOPEROXOTUNGSTATES (VI)

Les valeurs trouvées par *conductimétrie* consignées dans le tableau I sont compatibles avec la présence d'électrolytes 1:1 en solution dans CH_3CN.

TABLEAU I

Conductimétrie des solutions de complexes dans l'acétonitrile (concentration 10^{-3}M, t = 20°C)

Composé	Λ en $\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$
$Et_4N\{WO(O-O)F_3(C_5H_5NO)\}$	154
$Et_4N\{WO(O-O)F_3(4\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	147
$Et_4N\{WO(O-O)F_3(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$	157
$Et_4N\{WO(O-O)F_3(4\text{-}NO_2C_5H_4NO)\}$	156
$Et_4N\{WO(O-O)F_3(2,6\text{-}(CH_3)_2C_5H_3NO)\}$	152

Sur les *spectres infrarouges* des solides apparaissent les bandes d'absorption du cation, du coordinat ainsi que celles de la partie inorganique $WO(O-O)F_3$. Pour cette dernière, une attribution est proposée dans le tableau II. La présence du groupement peroxo dans la sphère de coordination de l'ion métallique est caractérisée par les maxima d'absorption situés vers 900 cm^{-1} d'une part et vers 600 cm^{-1} d'autre part. Le déplacement de la fréquence de vibration $\nu(N-O)$ de 10 à 40 cm^{-1} (suivant la nature et la position des substituants sur le cycle aromatique), par rapport à l'oxyde d'amine non complexé est une preuve de la liaison à l'ion métallique.

TABLEAU II

Positions (en cm^{-1}) et attribution proposée pour les principales bandes de vibrations infrarouges des complexes.

Composés	ν(W=O)	ν(O-O)	ν_s et ν_{as} ($W\langle^{O}_{O}$)	ν(W-F)	ν(N-O)	$\Delta\nu$(NO)*
$Et_4N\{WO(O-O)F_3(C_5H_5NO)\}$	950 TF	885 TF	585 F ; 596 ép.	508 TF; 545 TF	1235 TF	10
$Et_4N\{WO(O-O)F_3(4\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	963 TF	892 TF	591 F ; 605 F	520 TF; 557 TF	1214 TF	31
$Et_4N\{WO(O-O)F_3(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$	960 TF	897 TF	586 F ; 608 F	523 TF; 558 TF	1212 TF	10
$Et_4N\{WO(O-O)F_3(4\text{-}NO_2C_5H_4NO)\}$	962 TF	893 TF	585 F ; 605 F	524 TF; 558 TF	1234 TF	36
$Et_4N\{WO(O-O)F_3(2,6\text{-}(CH_3)_2C_5H_3NO)\}$	958 TF	887 TF	590 F ; 602 F	513 TF; 560 TF	1202 TF	42

TF : très forte F : forte ép. : épaulement

* écart de fréquence par rapport à la molécule non liée.

Les spectres RMN ^{19}F des solutions des complexes, dissous dans l'acétonitrile ou le chloroacétonitrile, sont caractéristiques de systèmes AB_2. Notons que la grande solubilité des produits dans ces solvants (0,5 à 1M) a permis des enregistrements dans de bonnes conditions. Ces systèmes AB_2 indiquent l'existence de trois atomes de fluor dans les ions considérés. Bien que dans ces solides, la présence de coordinat organique ait été prouvée par l'analyse centésimale (voir partie expérimentale) et spectrographie infrarouge, l'analogiedes spectresRMN avec celui du composé de départ (chapitre I) permet de se demander s'il n'y a pas dissociation du complexe, l'oxyde d'amine (L) étant remplacé par le solvant (S) dès la mise en solution, suivant l'équilibre (I)

$$\{WO(O\text{-}O)F_3L\}^- + S \rightleftharpoons \{WO(O\text{-}O)F_3S\}^- + L \qquad (I)$$

Remarquons toutefois que des essais de recristallisation de la matière première dans l'acétonitrile, n'ont jamais permis d'isoler de complexe contenant ce solvant.

Dans les solutions, l'interaction entre les oxydes d'amine ou de phosphine est prouvée par les constatations suivantes :

- L'oxoperoxotrifluoroaquotungstate de départ, très soluble dans le méthanol, ne l'est pas suffisamment dans l'acétonitrile pour réaliser une étude RMN, alors que l'inverse se produit pour le solide obtenu après réaction de l'oxyde d'amine. Il n'a pas été possible de trouver un solvant commun. Le spectre RMN d'une solution du composé de départ dans un mélange d'acétonitrile et de méthanol montre la présence d'un système AB_2. Si on réalise dans les mêmes conditions celui d'un mélange $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(H_2O)\}$/oxyde d'amine, dans un rapport supérieur à 1, il apparaît deux systèmes AB_2 (fig.1) déplacés relativement de quelques ppm.

- L'addition d'oxyde de picoline aux solutions des complexes fait apparaître un pic méthyle supplémentaire, bien distinct de celui du coordinat, à une position indépendante de la quantité ajoutée, et ceci quelle que soit la température comprise entre -40 et +60°C.

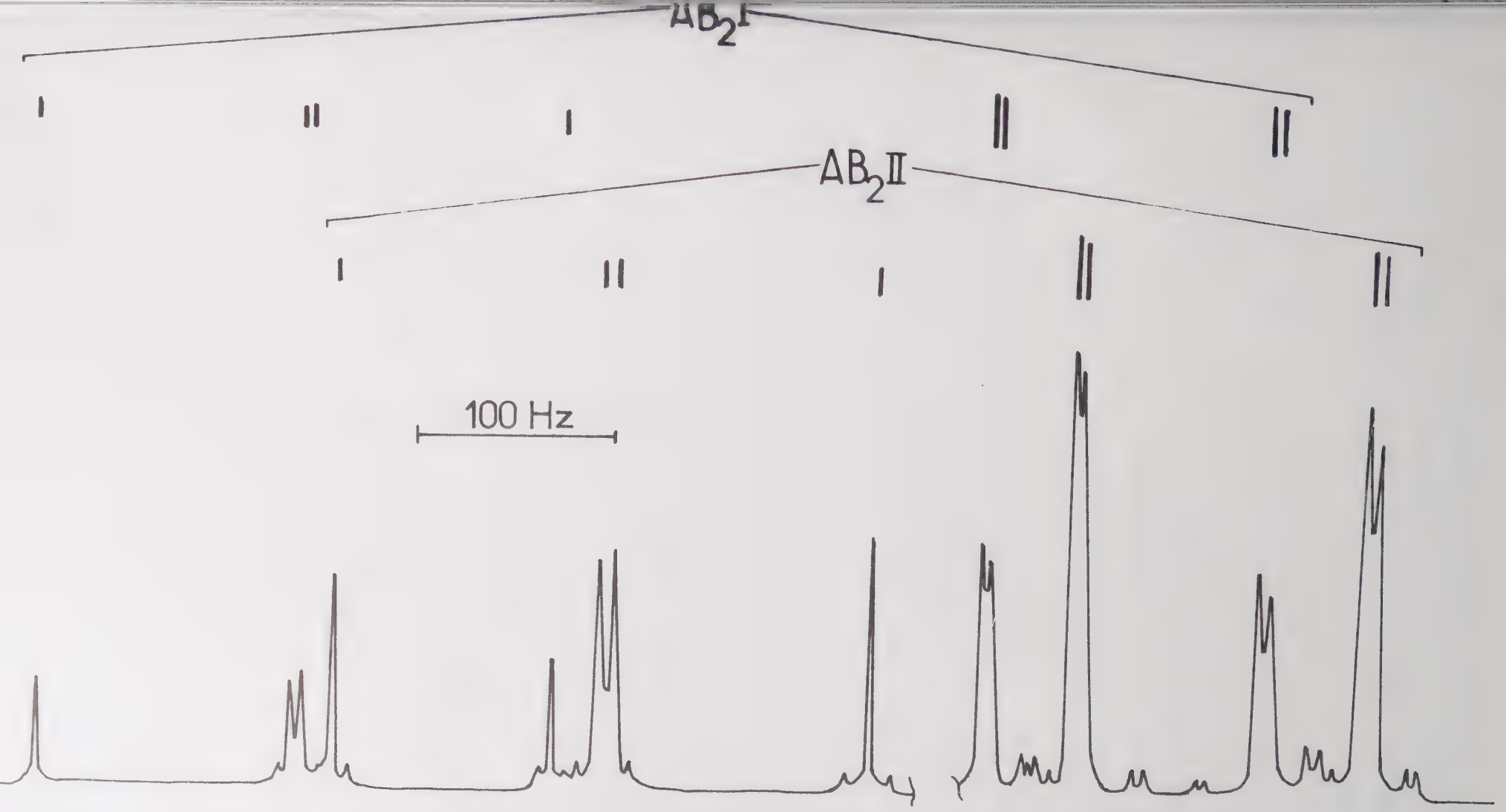


Figure 1 - Spectre RMN ^{19}F enregistré à -20° sur une solution d'un mélange du complexe $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(H_2O)\}$ et d'oxyde de lutidine dans un rapport 3:1. L'ion $\{WO(O\text{-}O)F_3(O\text{-lut})\}^-$ est caractérisé par le système AB_2 (I) (Solvant CH_3CN-MeOH).

- Par complexation avec l'oxyde de triméthylphosphine, on note un dédoublement des signaux RMN ^{19}F (fig.2) attribuable aux couplages avec le phosphore.

Il n'y a donc pas d'échange rapide (à l'échelle du temps de la RMN) entre les deux ions complexes intervenant dans l'équilibre (I).

Pour favoriser un équilibre de type (II) on a additionné un grand excès d'oxyde d'amine. Malgré cela, les spectres RMN ^{19}F ne font pas apparaître de pics supplémentaires.

$$\{WO(O\text{-}O)F_3L\}^- + L \rightleftharpoons WO(O\text{-}O)F_2L_2 + F^- \qquad (II)$$

Alors que la substitution de la molécule d'eau du produit de départ est immédiate et quantitative, des complexes moléculaires analogues à ceux de l'équilibre (II) ne peuvent être préparés avec ces coordinats. Ceux-ci sont pourtant très courants avec les fluorures SnF_4 et TiF_4 (9-17).

Les constantes de couplage J_{AB} (tableau III) sont voisines de celles obtenues pour les oxoperoxodifluorodicétonatotungstates (chapitre III), pour lesquels nous avons proposé une structure bipyramidale pentagonale. En ce qui concerne les déplacements chimiques, on note un effet diamagnétique, attribuable à la présence d'un atome de fluor supplémentaire dans la sphère de coordination du métal (18).

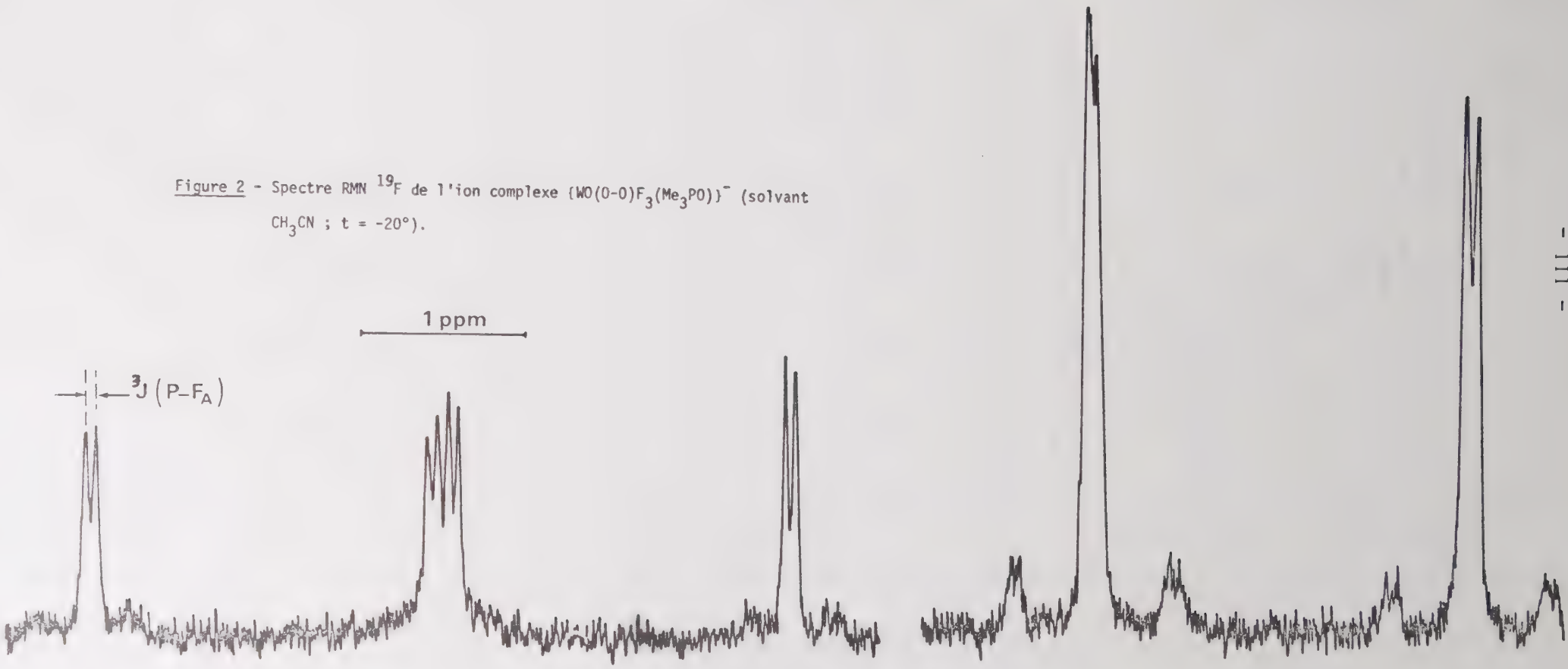


Figure 2 - Spectre RMN ^{19}F de l'ion complexe $\{WO(O\text{-}O)F_3(Me_3PO)\}^-$ (solvant CH_3CN ; t = -20°).

TABLEAU III

Spectres RMN ^{19}F des complexes $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3L\}$

t = -20° solvant : CH_3CN référence : CF_3CO_2H

Composés	δF_A (en ppm)			δF_B (en ppm)		J_{AB} (en Hz)
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(C_5H_5NO)\}$	- 39,4	- 37,1	- 34,8	+ 2,8	+ 5,1	130
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(4\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	- 39,7	- 37,4*	- 35,1	+ 2,6*	+ 5,0*	132
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$	- 43,5	- 41,2*	- 38,9	1,2*	+ 1,2*	131
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(4\text{-}NO_2C_5H_4NO)\}$	- 42,7	- 40,3	- 37,9	+ 0,4	+ 2,8	133
$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(2,6\text{-}(CH_3)_2C_5H_3NO)\}$	- 45,6	- 43,3*	- 41,0	+ 1,0*	+ 1,4*	129

* centre des doublets.

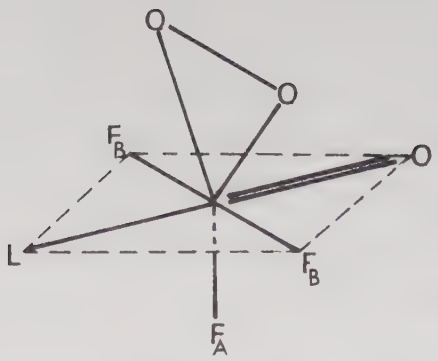


Schéma I

Par suite du déplacement vers les champs faibles du signal dû à F_A, la stéréochimie proposée est celle représentée sur le schéma I. Le déplacement dans le sens négatif est en effet important par rapport à celui attendu pour un atome situé en *trans* par rapport à une liaison multiple (chapitre I). Le coordinat organique est donc en *trans* de la liaison tungstène-oxygène terminal.

Dans ces oxoperoxotungstates et dans les solvants utilisés, les oxydes d'amines sont donc des ligandes susceptibles de déplacer une molécule d'eau de la sphère de coordination de l'ion métallique, mais pas l'un des atomes de fluor. Nous allons voir qu'il n'en est pas de même dans les dioxocomposés.

II. DIOXOMOLYBDATES ET TUNGSTATES (VI)

Les dioxotrifluoroaquomolybdate ou tungstate (VI) de tétraéthylammonium, à partir desquels nous effectuons les substitutions n'ont pu donner lieu à des mesures par RMN ^{19}F, par suite de leur trop faible solubilité en milieu organique. Toutefois, l'hypothèse selon laquelle la molécule d'eau occuperait une position *trans* par rapport à l'une des liaisons métal-oxygène terminal est le plus vraisemblable. La substitution de la molécule d'eau par les oxydes d'amines ou l'oxyde de triméthylphosphine facilite la solubilisation des solides obtenus.

L'enregistrement des spectres RMN à température variable nous avait permis de mettre en évidence des phénomènes d'échanges. Ceux-ci ont été examinés en collaboration avec J. RIESS et M. POSTEL de l'Université de NICE. Nous résumerons qualitativement les résultats obtenus, qui feront prochainement l'objet d'un mémoire détaillé.

Résultats et discussions

Les mesures conductimétriques montrent que tous les complexes sont des électrolytes 1:1 en solution dans l'acétonitrile (Λ = 150 $\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$ pour des concentrations égales à 10^{-3}M).

Sur les spectres infrarouges des solides apparaissent entre 900 et 1000 cm^{-1} les deux bandes intenses caractéristiques du groupement *cis*-dioxo. Une attribution des principales absorptions de l'entité MO_2F_3 est proposée dans le tableau IV. Comme dans le paragraphe précédent, l'abaissement de la fréquence de vibration ν(NO) ou ν(PO) par rapport à la molécule organique non complexée y est également indiqué.

TABLEAU IV

Positions et attributions des principales bandes infrarouges

Composés	$\nu(cis\ MO_2)$	ν(M-F)	$\delta(cis\ MO_2)$	δ(O-M-F)	ν(NO) ou ν(PO)	$\Delta\nu$(NO) ou $\Delta\nu$(PO)
$Et_4N\{WO_2F_3(C_5H_5NO)\}$	960 F; 905 TF	560 l	370 m	305 ép.	1220 F	25
$Et_4N\{WO_2F_3(2\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	960 l; 900 l	560 l	*	*	1210 F	10
$Et_4N\{WO_2F_3(3\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	940 F; 895 TF	575 l; 545 l	372 m	320 m	1250 F	15
$Et_4N\{WO_2F_3(4\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	965 F; 905 TF	560 l	375 m	310 ép.	1210 F	35
$Et_4N\{WO_2F_3(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$	950 F; 900 TF	575 F; 550 TF	372 m	315 m	1210 TF	12
$Et_4N\{WO_2F_3((CH_3)_3PO)\}$	950TF; 905 TF	580 F; 555 TF	376 F	315 m	1095 TF	75
$Et_4N\{MoO_2F_3(C_5H_5NO)\}$	945 l; 900 l	550 l	380 m	312 ép.	1220 F	25
$Et_4N\{MoO_2F_3(3\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	930 F; 900 TF	555 l	379 m	310 m	1255 TF	15
$Et_4N\{MoO_2F_3(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$	930 F; 895 TF	550 l	378 m	308 m	1210 F	12

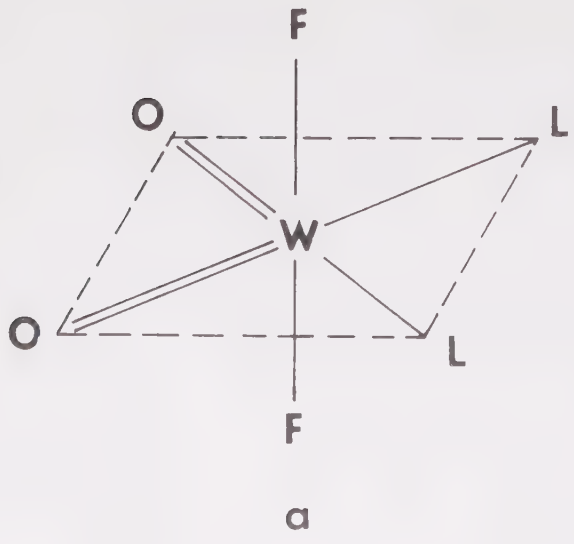
TF : très fort F : fort m : moyen l : large * : mauvaise résolution.

Etude de RMN à basse température

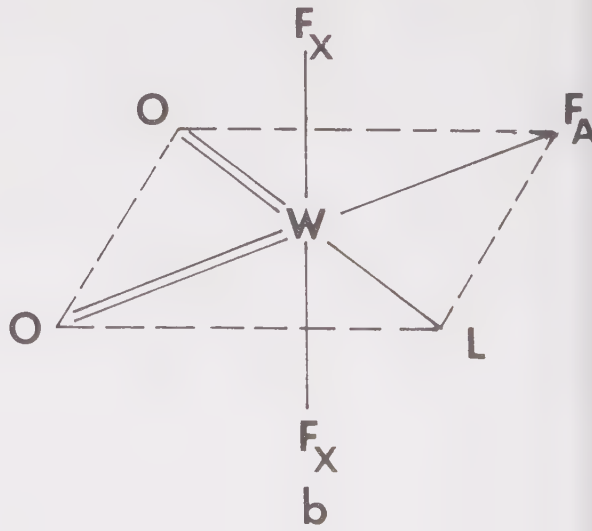
Un spectre RMN ^{19}F représentatif, enregistré sur une solution *fraîchement* préparée, de l'un des complexes dans le chloroacétonitrile, est reproduit dans la figure 3 (-50°). Il présente deux massifs d'intensités relatives 1:2, l'un est un doublet et l'autre un triplet. Les satellites dus aux couplages ^{183}W - ^{19}F apparaissent nettement de part et d'autre du doublet (J_{WF} = 107 Hz pour tous les composés).

Compte tenu des considérations faites précédemment sur les déplacements chimiques des signaux des atomes de fluor, en fonction de leur position par rapport aux liaisons multiples métal-oxygène terminal, la géométrie des composés semble pouvoir être déterminée sans ambiguité (schéma II.b).

La comparaison des spectres RMN des espèces $\{WO(O\text{-}O)F_3L\}^-$ et $\{WO_2F_3L\}^-$ est intéressante. En effet, pour le composé peroxydé, le triplet (si on admet une analyse du premier ordre) attribuable à l'atome de fluor placé en *trans* du groupement peroxo est situé à champ plus faible que le doublet, alors que l'inverse se produit pour le complexe non peroxydé, où le triplet est dû à l'atome de fluor placé en *trans* de la liaison multiple.



a



b

Schémas II

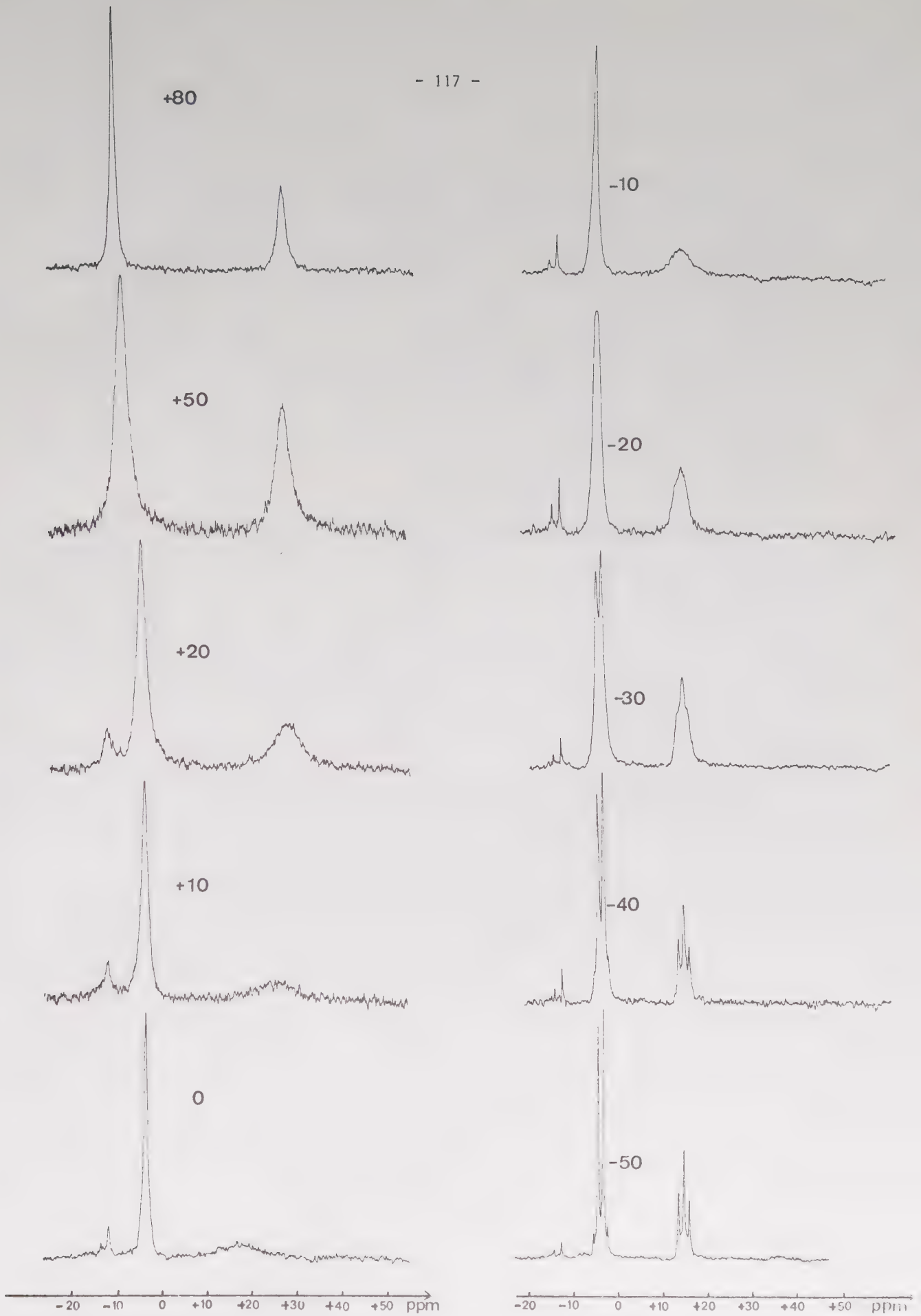


Figure 3 - Spectres RMN ^{19}F enregistrés à température variable sur une solution 0,7 M, fraîchement préparée, du complexe $Et_4N\{WO_2F_3(4\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$ dans le chloroacétonitrile (référence : CF_3CO_2H).

Le vieillissement des échantillons fait apparaître en RMN ^{19}F (fig.4) deux signaux supplémentaires à -50°C. Leur intensité augmente lentement dans le temps. Cette "décomposition" est accélérée par chauffage et par addition d'oxyde d'amine aux solutions des complexes. Le singulet, à champ faible est assignable, d'après sa position, à deux fluors liés au métal en *trans* l'un de l'autre, et donc vraisemblablement au complexe moléculaire $MO_2F_2L_2$ (schéma IIa). Les déplacements chimiques sont répertoriés dans le tableau V pour l'ensemble des produits. Le pic à champ fort, dû à des fluors non liés au métal est attribué à Et_4NF.

Ces observations permettent d'envisager les équilibres suivants, dans lesquels L représente l'oxyde d'amine ou de phosphine et S le solvant :

$$Et_4N\{WO_2F_3L\} + S \rightleftharpoons Et_4N\{WO_2F_3S\} + L \quad (II)$$

$$Et_4N\{WO_2F_3S\} + 2L \rightleftharpoons WO_2F_2L_2 + Et_4NF \quad (III)$$

Contrairement à ce qui a été constaté pour les peroxo-tungstates, l'addition d'oxyde de picoline à une solution du complexe correspondant, ne fait pas apparaître le pic supplémentaire attendu pour le radical méthyle de la molécule libre. Il y aurait échange dynamique rapide (par rapport au phénomène RMN) même à basse température, entre les deux ions complexes de l'équilibre(II).

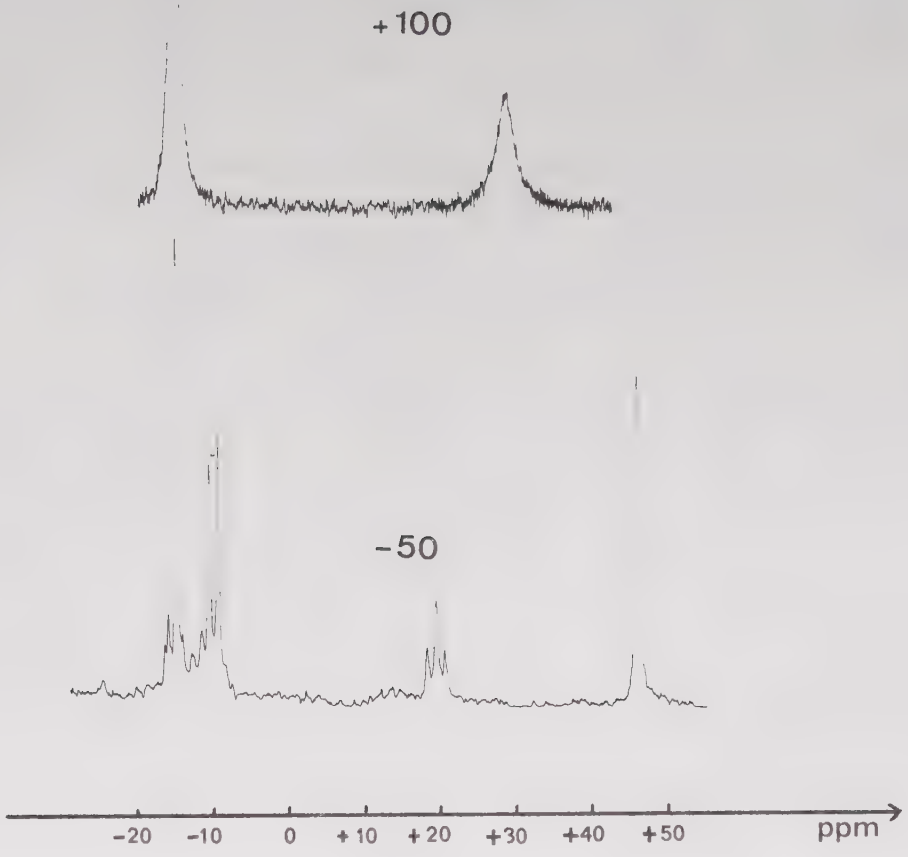


Figure 4 - Spectres RMN ^{19}F enregistrés sur une solution 0,7M du complexe $Et_4N\{WO_2F_3(Me_3PO)\}$, conservée trois semaines à température ambiante. (solvant CH_2ClCN - référence : CF_3CO_2H).

TABLEAU V

Spectres RMN ^{19}F de solutions 0,7M dans le chloroacétonitrile

t = -40° référence : CF_3CO_2H

Composés	$MO_2F_2L_2$	$\{MO_2F_3L\}^-$			t°C (2)
	δ (en ppm)	δ en ppm doublet F_X (1)	δ en ppm triplet F_A (1)		
$Et_4N\{WO_2F_3(C_5H_5NO)\}$	- 12,8	- 3,6	+ 13,6	$J_{F_AF_X}$ = 65 Hz J_{WF_A} = 56 Hz J_{WF_X} =107 Hz	- 20
$Et_4N\{WO_2F_3(2\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	- 13,6	- 5,3	+ 15,1		- 18
$Et_4N\{WO_2F_3(3\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	- 12,7	- 3,4	+ 13,5		- 15
$Et_4N\{WO_2F_3(4\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	- 12,9	- 3,9	+ 14,3		- 18
$Et_4N\{WO_2F_3(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$	- 11,3	- 2,4	+ 12,9		- 1
$Et_4N\{WO_2F_3((CH_3)_3PO)\}$	- 11,6	- 4,5	+ 14,3		- 8
$Et_4N\{MoO_2F_3(C_5H_5NO)\}$	- 25,6	- 9,9	- 1,5	$J_{F_AF_X}$ = 73 Hz	- 38
$Et_4N\{MoO_2F_3(3\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	- 24,8	- 9,7	- 0,3		- 34
$Et_4N\{MoO_2F_3(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$	- 22,8	- 9,7	- 1,0		- 24

(1) centre des multiplets.

(2) températures de coalescence des doublets F_X mesurées avec des solutions fraîchement préparées, 0,7M dans CH_2ClCN.

Etude de RMN à température variable

Une évolution spectrale caractéristique est présentée dans la figure 3, pour un échantillon fraîchement préparé.

L'élévation de la température entraîne d'abord la disparition des couplages $F_X F_A$; puis le signal des fluors F_X se déplace légèrement vers les champs faibles, alors que F_A se déplace, mais plus rapidement, vers les champs forts. Les couplages entre les fluors F_X et le tungstène existent toujours, même à +80°, température à laquelle cet échantillon commence à se décomposer.

Cette évolution en fonction de la température, traduit un processus intermoléculaire, qui peut être mieux visualisé d'après les spectres de la figure 4. Celle-ci révèle, en effet, l'existence de phénomènes d'échanges entre les fluors F_X et ceux de l'espèce moléculaire, alors que F_A s'échange avec les fluorures non liés au métal. Les températures de coalescence sont fonction de la concentration en espèce moléculaire et varient donc dans le temps.

Une étude quantitative de ces phénomènes de dissociation, aboutissant, par chauffage prolongé des solutions, à une redistribution des coordinats sur le centre *cis*-dioxo *trans*-difluoro est en cours au laboratoire du professeur J. RIESS.

III. PEROXONIOBATES ET TANTALATES(V)

Après les oxoperoxo, puis les dioxo, nous allons maintenant examiner les peroxocomplexes homologues du niobium et du tantale. Nous avons isolé et analysé par les mêmes méthodes que précédemment, les produits de formule générale $Et_4N\{M(O-O)F_4L\}$ (M = Nb ou Ta; L = oxyde d'amine aromatique).

Les *mesures conductimétriques* montrent l'existence d'électrolytes 1:1 en solution 10^{-3}M dans l'acétonitrile ($\Lambda \simeq 150\ \Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$).

Sur *les spectres infrarouges* des solides, aucune vibration correspondant à une liaison à caractère multiple M = O ou pontée M-O-M n'a été décelée. La présence du coordinat peroxo est caractérisée par une bande intense $\nu(O-O)$, pointée entre 840 et 900 cm^{-1} (tableau VI). Les deux autres absorptions attendues pour ce groupement, $\nu\{M(O-O)\}$, ne peuvent être différenciées des vibrations de valence métal-fluor. Comme précédemment, la complexation de l'oxyde d'amine entraîne un abaissement de la fréquence $\nu(N-O)$, par rapport à la molécule non liée. Ces écarts sont également répertoriés dans le tableau V.

TABLEAU V

Position et attribution des principales bandes infrarouges des complexes $Et_4N\{M(O\text{-}O)F_4L\}$

Composés	ν(O-O)	ν{MO-O)} + ν(MF)	ν(NO)	Δν(NO)
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(C_5H_5NO)\}$	853 TF	620m; 587F; 570l; 540l; 520l	1216 TF	19
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(2\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	846 TF	603m; 582F; 568F; 550l; 530l	1206 TF	14
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(3\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	850 TF	620m; 578TF;558TF;540ép;520l	1256 TF	14
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(4\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	855 F	550l	1216 TF	29
$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$	860 TF	614m; 580F; 550l; 540m; 530F	1215 TF	7
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_4(C_5H_5NO)\}$	880 F 868 F	585l; 550l; 513TF	1210 TF	25
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_4(2\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	880 F 890 ép.	590 ép; 555l	1200 F	20
$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_4(3\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$	868 TF 880 ép.	590l; 550l; 525l	1255 TF	15

TF : très fort; F : fort; l : large; m : moyen.

Les spectres RMN ^{19}F des solutions méthanoliques des complexes de départ ne présentent qu'un singulet (chapitre I). Pour expliquer l'équivalence des quatre fluors, nous avons proposé une structure de type prisme trigonal chapeauté, conformément au schéma III. Compte tenu de la formule proposée, celle-ci est la seule de toutes les figures idéales à pouvoir contenir quatre noyaux de fluor dans un environnement identique.

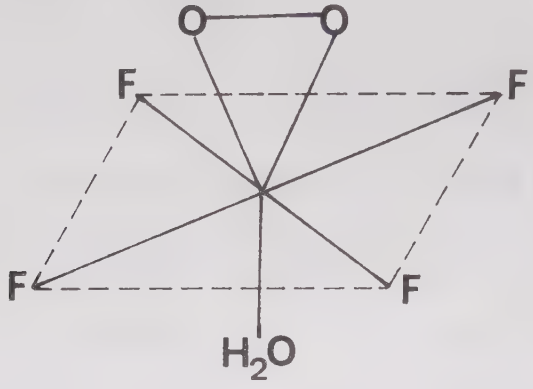


Schéma III

Contrairement aux aquocomposés, les solides isolés avec les oxydes d'amines sont suffisamment solubles dans l'acétonitrile ou le chloroacétonitrile pour permettre une étude RMN.

La structure des complexes est fonction du solvant, de la température, de la nature du coordinat organique, et de la concentration. Si les spectres RMN ^{19}F du complexe $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$ sont similaires pour les deux solvants utilisés, et ne font pas apparaître de phénomènes de coalescence suivant la température, il n'en va pas de même pour les produits contenant des oxydes de picoline.

Nous allons examiner successivement ces deux cas en nous limitant, toutefois, aux composés du tantale. En effet, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, les spectres des anions homologues du niobium, contenant des fluors non équivalents, ne présentent que de larges massifs.

Etude structurale du complexe $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$

Les spectres RMN ^{19}F (solvant acétonitrile ou chloroacétonitrile, fig.5 et 6) présentent un singulet de très forte intensité pointé vers - 58 ppm par rapport à CF_3CO_2H, et un système ABX_2 quelle que soit la température comprise entre -45 et +70°. Nous concluons donc à la présence de deux isomères. Ceci est vérifié par RMN du proton qui différencie nettement, bien que l'écart soit faible, les groupements méthoxy de ces deux produits (fig.11). Le singulet (isomère I) est attribuable aux quatre atomes de fluor équivalents d'une géométrie de type prisme trigonal chapeauté, analogue à celle du complexe de départ (schéma III). En ce qui concerne l'autre isomère (II) dont le spectre est de type ABX_2, il y a deux possibilités : la bipyramide pentagonale et l'antiprisme 4/3 pour lequel deux possibilités sont à envisager (schémas IV). Cependant, les fluors F_X de la bipyramide pentagonale, situés en *trans* l'un de l'autre, devraient résonner à champ plus faible que F_B, placé en *trans* du coordinat organique (19,20). Le phénomène inverse étant observé, nous retiendrons plutôt l'antiprisme, sans toutefois faire un choix entre les structures très voisines IV.b. et IV.c.

Les constantes de couplage du système ABX_2 sont très différentes l'une de l'autre : J_{AX} = 24 Hz, J_{BX} = 38 Hz et J_{AB} = 69 Hz. Notons que l'énergie de couplage des fluors F_A et F_X est voisine de celle calculée pour les dicétonatocomplexes décrits dans le chapitre précédent. Pour ceux-ci, nous avons également proposé deux géométries de type antiprisme 4/3, qui schématiquement dérivent des structure IV.b. et IV.c., par remplacement de L et F_B par un coordinat bidenté.

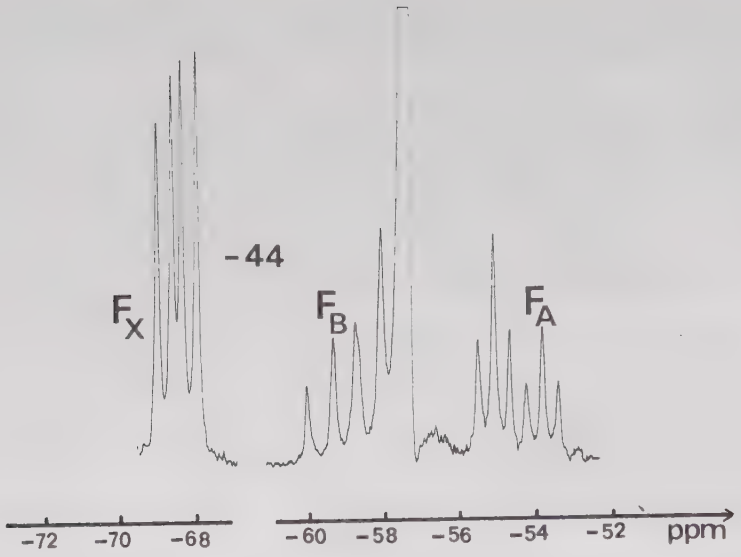


Figure 5 - Spectre RMN ^{19}F enregistré à -44° sur une solution molaire du complexe $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$ dans CH_3CN. (référence : CF_3CO_2H).

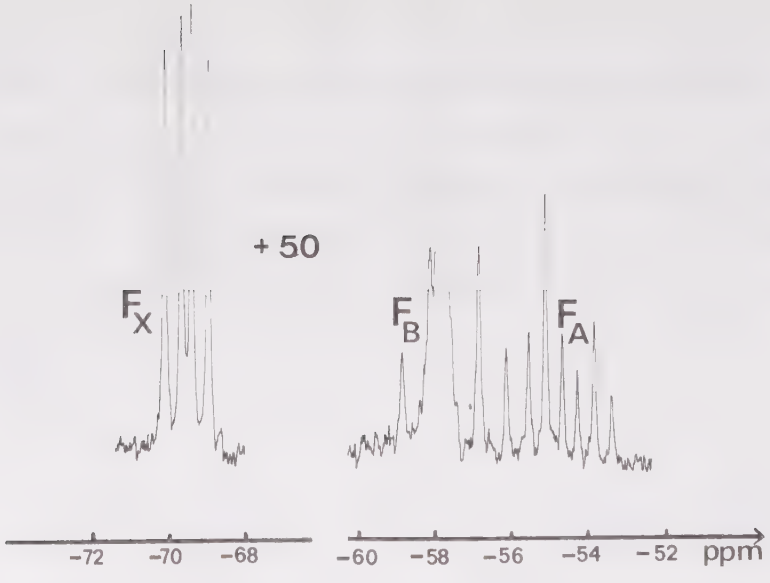
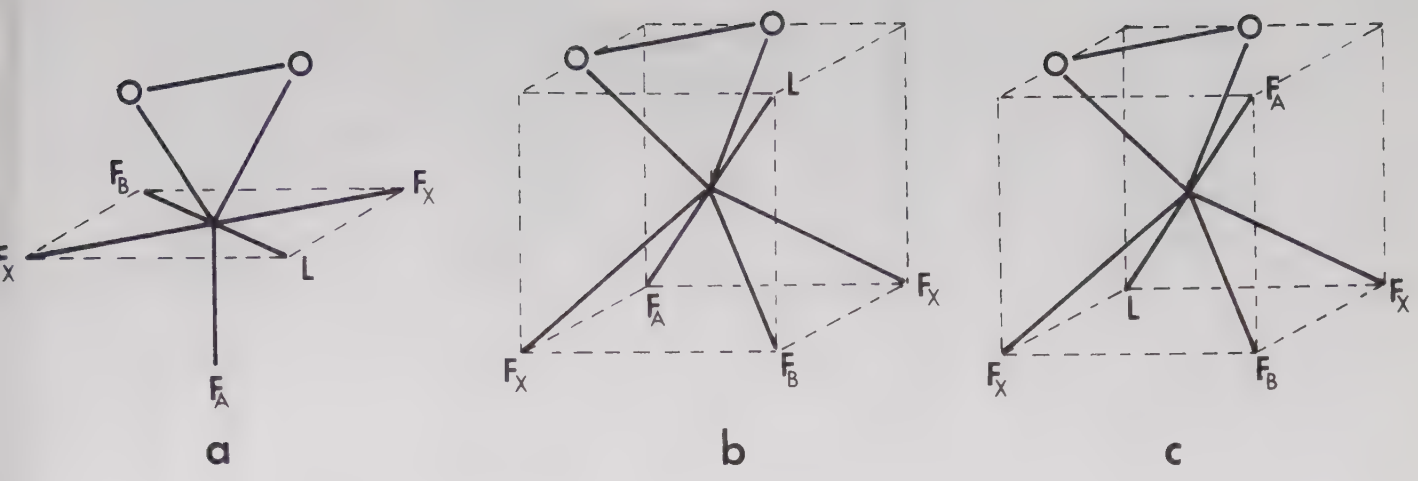


Figure 6 - Spectre RMN ^{19}F enregistré à +50° sur une solution molaire du complexe $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$ dans CH_2ClCN. (référence : CF_3CO_2H).



Schémas II

Remarquons dès à présent, que le fluor F_A, le plus fortement couplé à F_X, apparaît à champ plus élevé que F_B, et ceci pour les deux solvants utilisés.

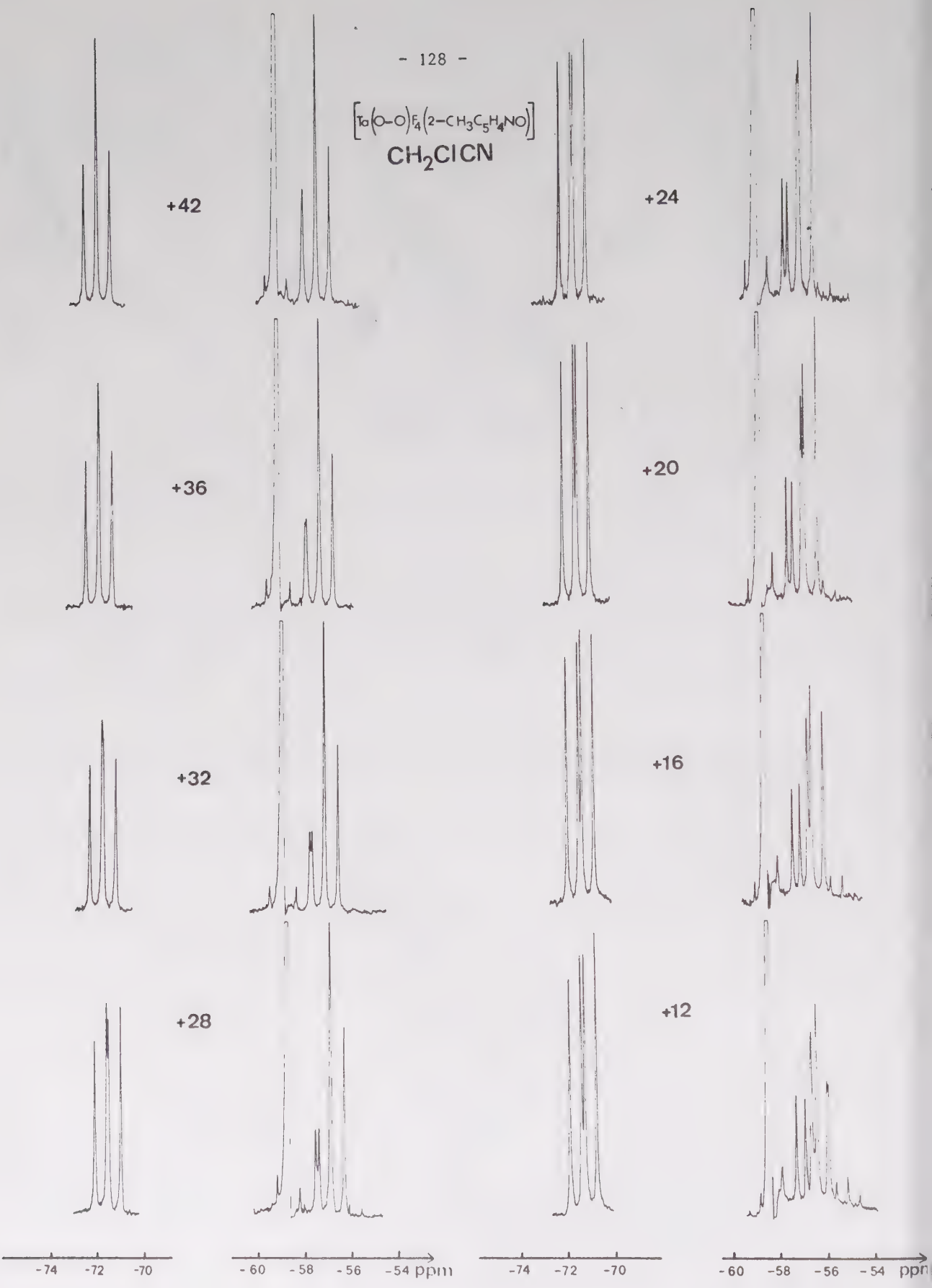
Etude structurale des solutions des complexes $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4$ (oxyde de picoline)$\}$

Comme précédemment, deux types d'isomères sont toujours présents en solution. Cependant, alors que l'isomère I ne semble pas donner lieu à un phénomène d'échange, le spectre RMN ^{19}F de l'isomère II évolue d'un système ABX_2 vers A_2X_2 par élévation de la température si le solvant est le chloroacétonitrile (fig.7) et inversement ($A_2X_2 \longrightarrow BAX_2$) dans l'acétonitrile (fig.8). Il convient dès lors de remarquer qu'il est nécessaire de travailler à partir de produits et de solvants très purs afin d'éviter toute interférence des deux phénomènes.

L'évolution est réversible dans les deux solvants. Toutefois, les produits se décomposent lentement, surtout dans le chloroacétonitrile. Cette décomposition est accélérée par chauffage au-dessus d'environ +70°. Les spectres présentent alors des pics supplémentaires attribuables à l'ion $\{TaF_6\}^-$ et vraisemblablement aux espèces moléculaires TaF_5L, tandis qu'une suspension colloïdale se forme. En RMN du proton, les groupements

$[Ta(O-O)F_4(2-CH_3C_5H_4NO)]$

CH_2ClCN



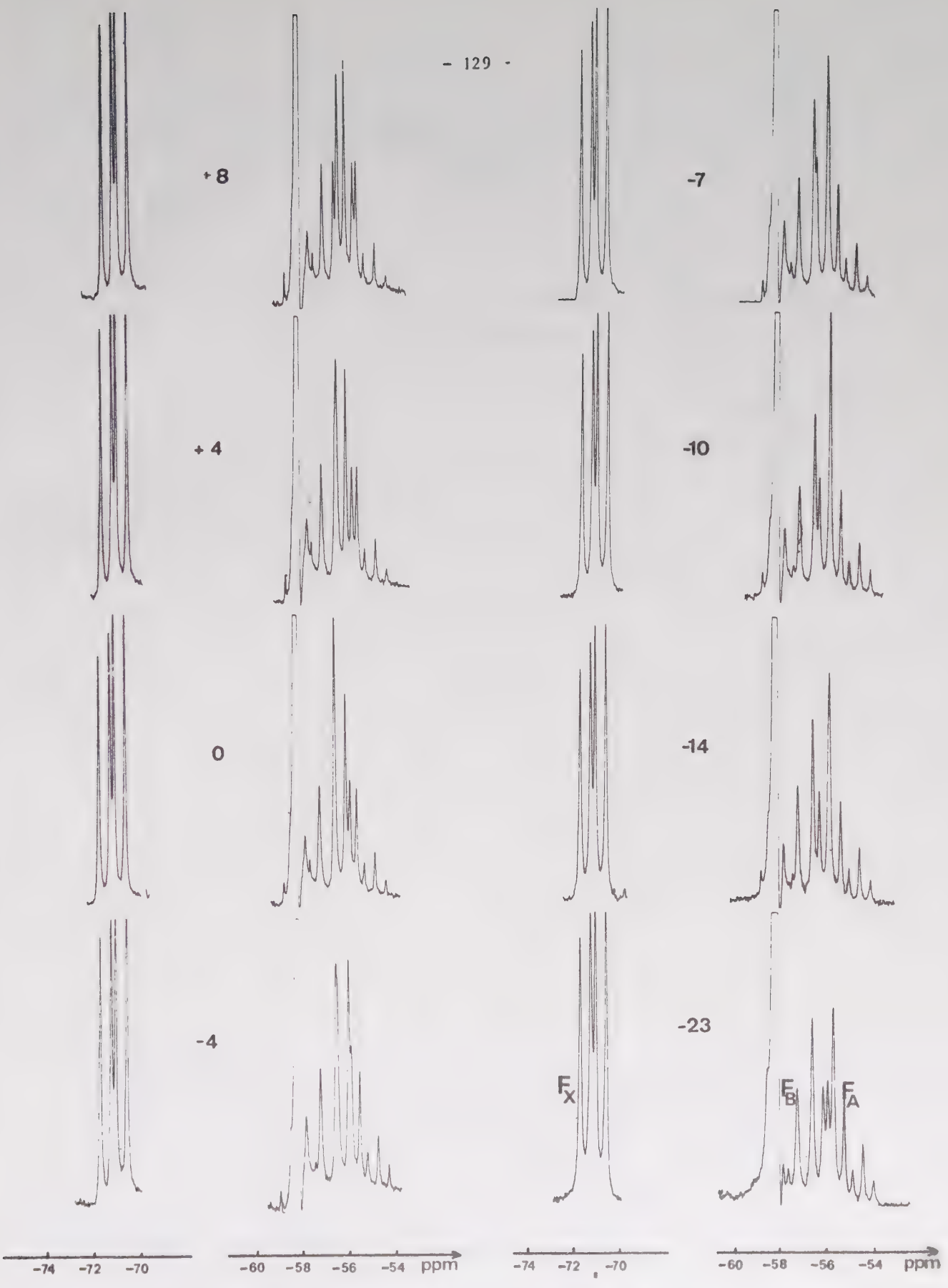


Figure 7 - Spectre RMN ^{19}F enregistré à diverses températures sur une solution molaire du complexe $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(2\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$ dans CH_2ClCN. (référence : CF_3CO_2H).

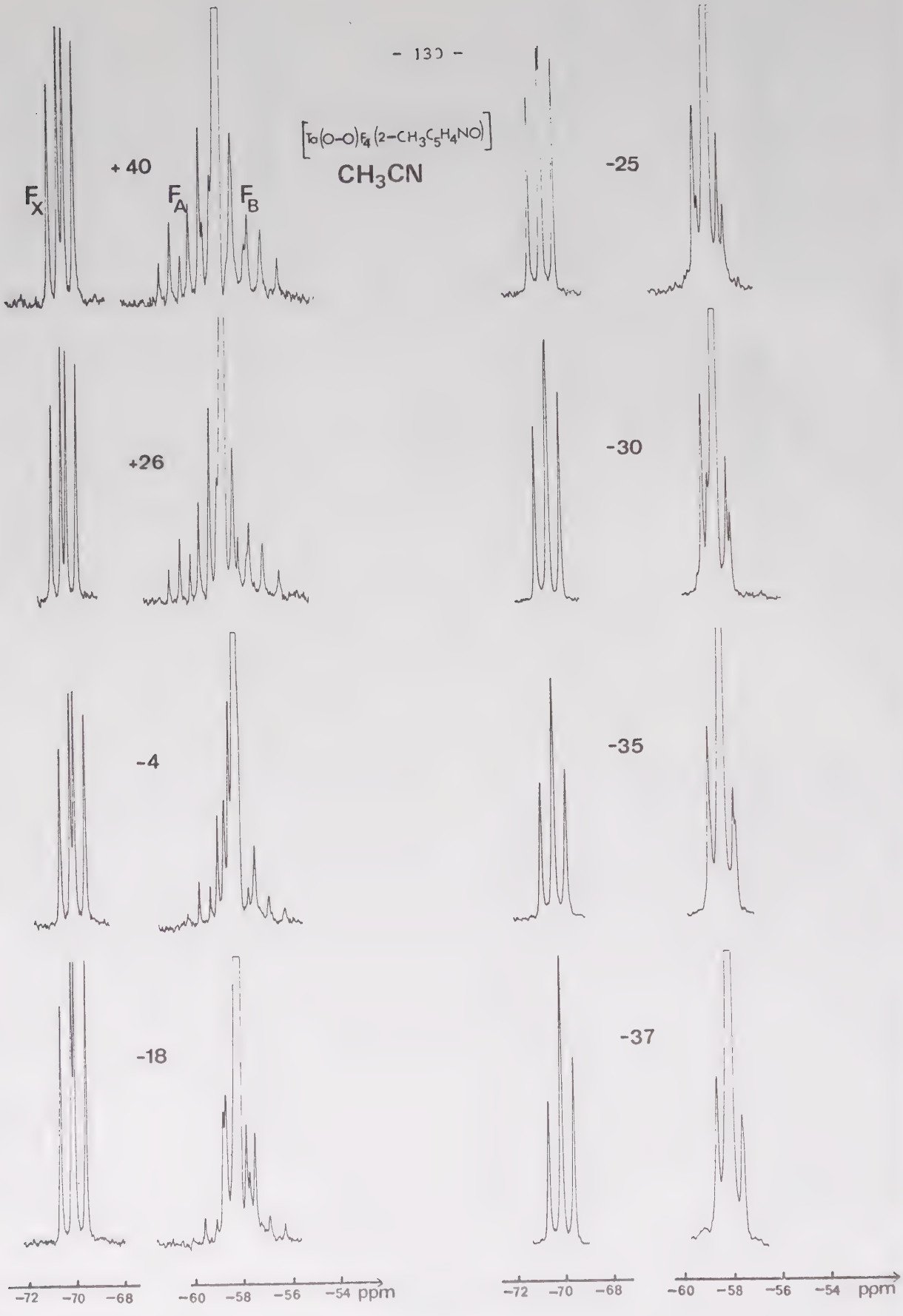


Figure 8 - Spectre RMN ^{19}F enregistré à diverses températures sur une solution molaire du complexe $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(2\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$ dans CH_3CN. (référence : CF_3CO_2H).

méthyle des deux isomères se différencient difficilement. Cependant un épaulement net apparaît avec les oxydes de β et γ picoline.

Etude du mécanisme

Afin d'approcher la nature du mécanisme, nous avons ajouté des oxydes d'amines aux solutions des complexes et étudié les groupements méthyle (ou méthoxy) par RMN du proton. Dans les deux solvants utilisés, cette addition fait apparaître un pic supplémentaire nettement séparé de l'autre aux basses températures (caractéristique de la molécule non liée) et à une position indépendante de la quantité ajoutée. L'élévation de la température donne naissance à un phénomène d'échange rapide entre l'oxyde d'amine libre et, apparamment, un seul des isomères du complexe. Il est important de noter que ce processus a lieu pour les deux solvants utilisés (fig.9 et 10), et de la même manière, avec l'oxyde de paraméthoxypyridine (fig.11). Ces échanges, entre les molécules libres et complexées ne traduisent donc pas le même phénomène que celui observé en RMN du fluor. D'autre part, les températures de coalescence des systèmes $A_2^FX_2$ ne varient pas, par addition d'oxyde d'amine. L'évolution des spectres RMN ^{19}F ne ferait donc pas intervenir un échange entre l'oxyde d'amine et le solvant, contrairement à ce que nous avons proposé pour les dioxocomposés examinés dans le paragraphe précédent. De même, la dissociation d'atomes de fluor semble pouvoir être écartée, à cause des faibles écarts de déplacements chimiques observés par variation de la température.

Tous ces résultats sont en faveur d'un processus d'échange intramoléculaire.

Cependant, une étude à dilution variable, réalisée sur un appareil de plus hautes performances (CAMECA-250 MHz) semble en contradiction avec cette hypothèse. Des enregistrements ont été effectués avec des solutions 0,5M et 0,05M du complexe $Et_4N\{Ta(O-O)F_4(3-CH_3C_5H_4NO)\}$ dissous dans le chloroacétonitrile. Bien que la température de coalescence finale en A_2X_2 ne puisse plus être atteinte, on note, pour une température donnée, une variation importante

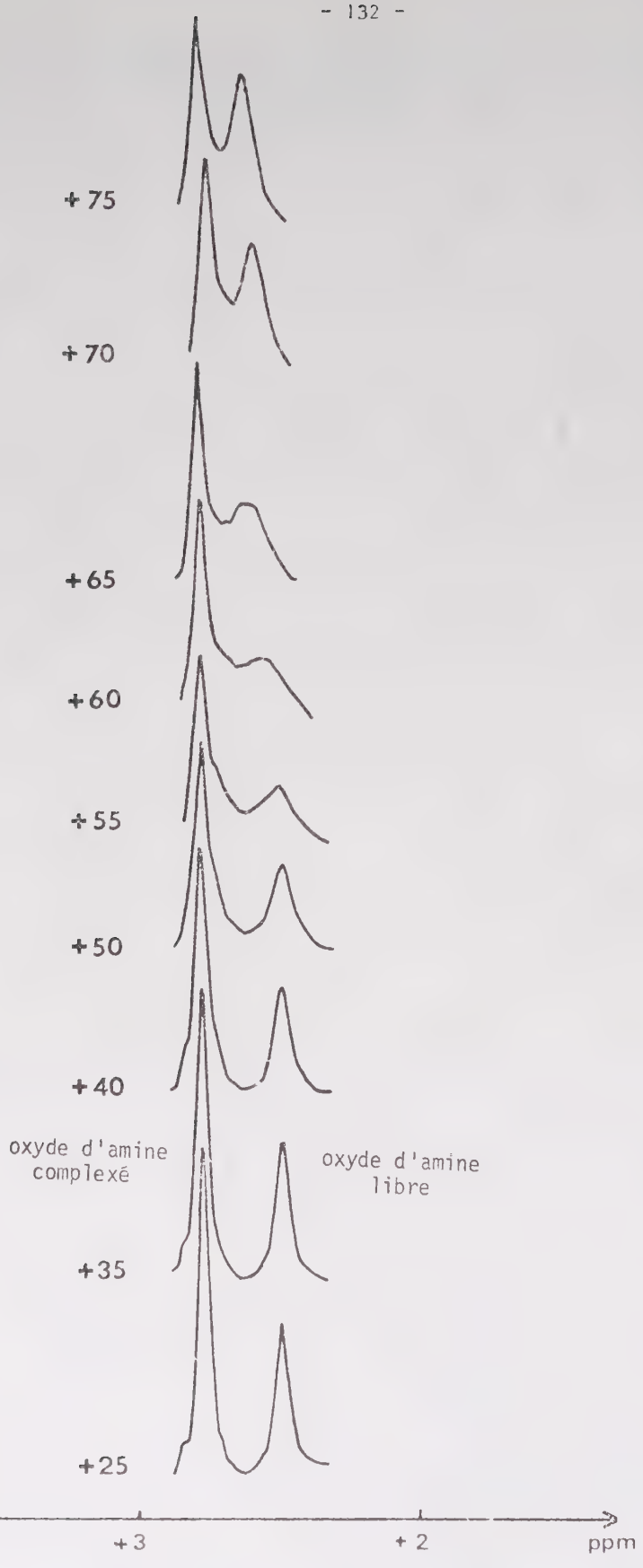


Figure 9 - Spectre RMN ^{1}H enregistré à diverses températures sur une solution molaire du complexe $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)(2\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$ dans CH_2ClCN, après addition de 1/2 équivalent d'oxyde d'amine (référence TMS).

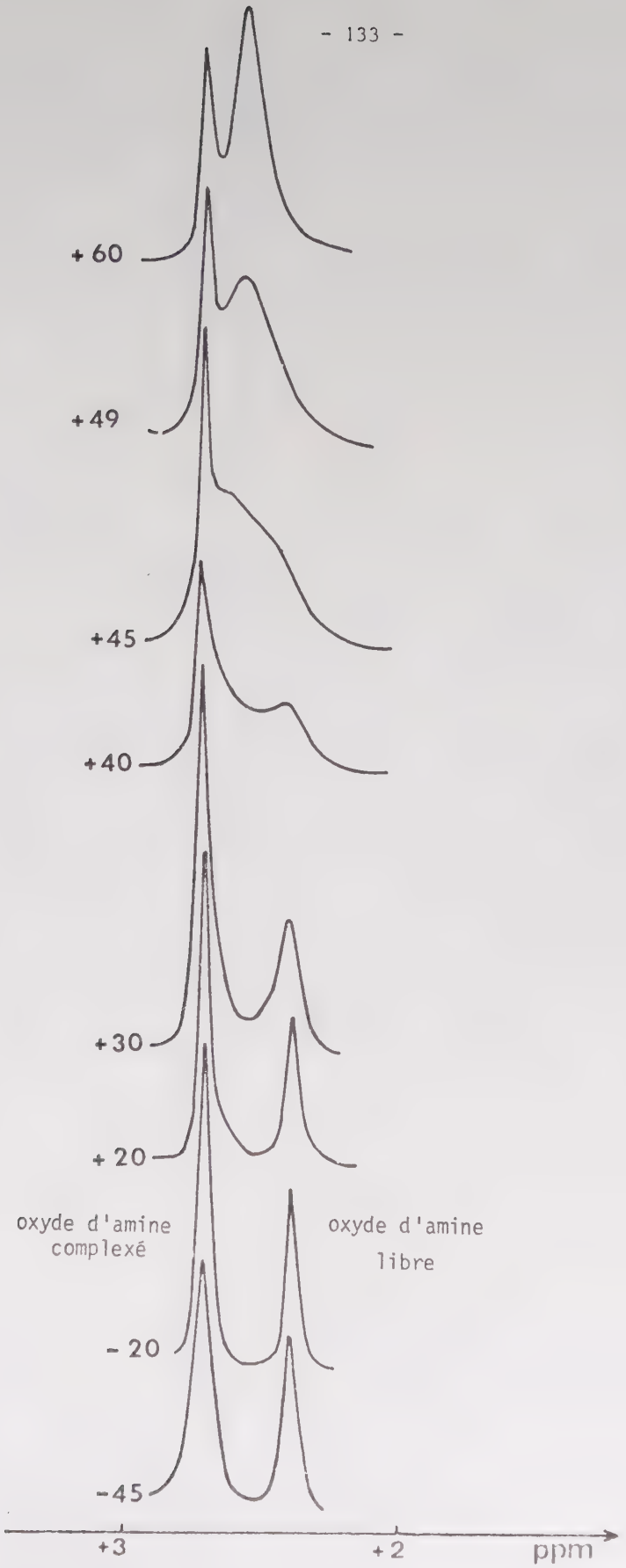


Figure 1) - Spectre RMN ^1H enregistré à diverses températures sur une solution molaire du complexe $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)(2\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$ dans CD_3CN, après addition de 1/2 équivalent d'oxyde d'amine (référence TMS).

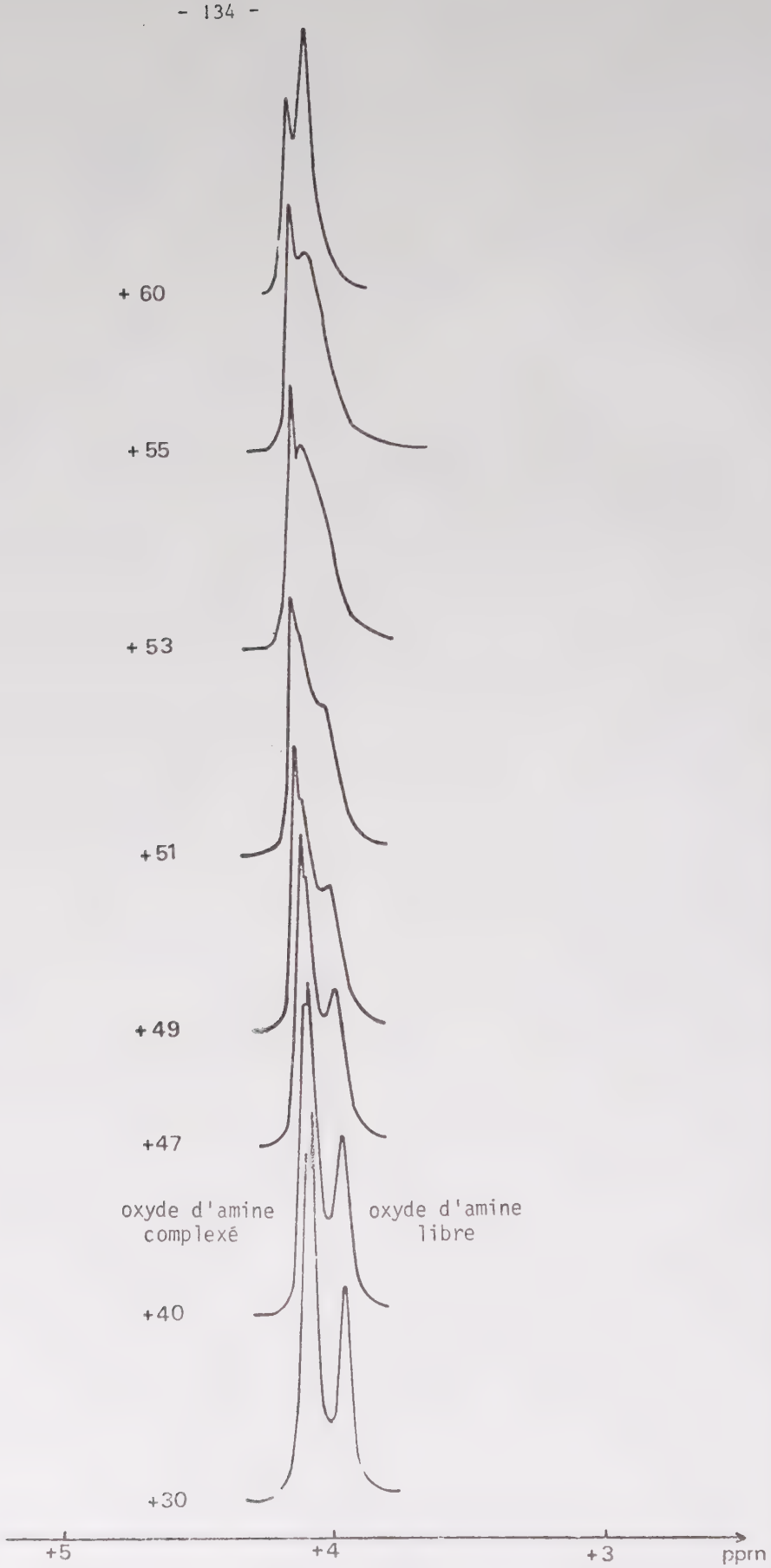
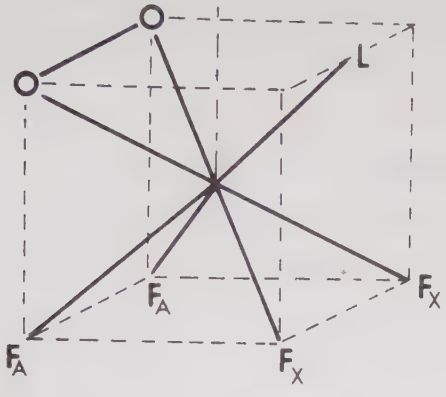


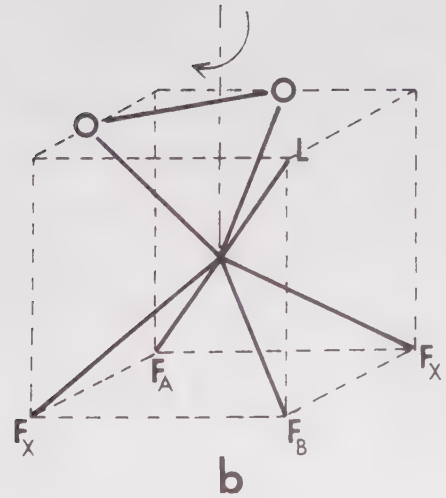
Figure 11 - Spectre RMN ^{1}H enregistré à diverses températures sur une solution molaire du complexe $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$ dans CD_3CN, après addition de 1/2 équivalent d'oxyde d'amine (référence TMS).

selon la concentration, de l'écart entre les fréquences de résonance des fluors F_A et F_B ($\Delta\nu_{AB}$ = 404 Hz à -20° pour une solution 0,5M; $\Delta\nu_{AB}$ = 567 Hz à -20° pour une solution 0,05M). De plus, cet écart continue à croître au-dessous de -20°.

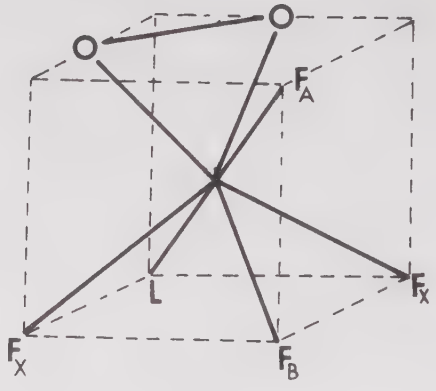
Nous n'avons pas réussi à établir, pour le moment, le rôle exact joué par le solvant dans ces processus de réarrangements.



a



b



c

Schémas V

De toutes les structures idéales considérées précédemment, la seule logiquement envisageable, et susceptible de donner un spectre RMN ^{19}F de type A_2X_2, est un autre antiprisme 4/3, conformément au schéma Va. Pour mieux visualiser les phénomènes d'échanges, nous y avons également reproduit les structures proposées pour les sytèmes ABX_2.

Il est pertinent de remarquer que a et b peuvent se transformer mutuellement par rotation relative des bases de l'antiprisme. Pour les systèmes ABX_2, si le solvant est l'acétonitrile, l'atome de fluor noté $F_A(J_{AX} = 24$ Hz), résonne à champ plus faible que $F_B(J_{AX} = 38$ Hz), alors que l'inverse se produit avec le chloroacétonitrile. Ceci est vérifié pour tous les composés qui donnent lieu à des processus de coalescence. Remarquons, qu'avec l'oxyde de paraméthoxypyridine dont le complexe semble rigide, F_A est pointé à champ plus élevé que F_B, quel que soit le solvant et la température.

Ceci permet de penser que les systèmes ABX_2, apparaissant, à basse température avec le chloroacétonitrile, et, à haute température, avec l'acétonitrile, ne sont pas attribuables à la même configuration.

Une explication possible serait d'envisager un équilibre entre les formes a et b pour l'un des solvants, et a et c pour l'autre.

S'il n'y a pas de raisons évidentes permettant d'expliquer la rigidité, apparemment surprenante du complexe obtenu avec l'oxyde de paraméthoxypyridine, il n'en est pas de même pour les chélates examinés dans le chapitre précédent. En effet, pour ces derniers, certains modes de déformation sont rendus impossibles, et, en particulier les interconversions conformationnelles de type $a \leftrightarrow b$.

CONCLUSION

L'eau des aquocomplexes a été substituée par des oxydes d'amines aromatiques diversement substituées, ou l'oxyde de triméthylphosphine. Vingt-cinq composés représentatifs, de formule générale $Et_4N\{MoO_2F_3L\}$, $Et_4N\{WO_2F_3L\}$, $Et_4N\{WO(O-O)F_3L\}$, $Et_4N\{Nb(O-O)F_4L\}$, $Et_4N\{Ta(O-O)F_4L\}$, ont été isolés. Dans les solides, le déplacement de la fréquence de vibration $\nu(N-O)$ ou $\nu(P-O)$ montre que les molécules organiques sont liées au métal. La grande solubilité de ces complexes dans l'acétonitrile ou le chloro-acétonitrile a permis une étude stéréochimique par RMN. L'efficacité de cette méthode se trouve affirmée par l'utilisation d'une sonde supplémentaire, constituée par les protons des oxydes d'amines ou de phosphine. La coordination de ces molécules au métal, en *trans* de l'oxygène terminal, a été mise en évidence dans les oxoperoxotungstates dont la structure est rigide. Par contre, pour les produits non peroxydés, la présence de deux liaisons à caractère multiple conduit à des processus d'échanges rapides à l'échelle du temps de la RMN, faisant intervenir la dissociation des coordinats situés en *trans* des oxygènes terminaux. En ce qui concerne les peroxo-tantalates, (et probablement les peroxoniobates) une structure stéréolabile a été entrevue pour l'un des isomères géométriques. L'étude radiocristallographique par diffraction de rayons X est en cours afin de déterminer quelle forme est présente à l'état solide, un réarrangement se produisant vraisemblablement dès la mise en solution.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Préparation des solides

On dissout dans l'acétonitrile, en chauffant légèrement, un mélange d'aquocomplexe et d'oxyde d'amine ou de phosphine, en léger excès. Les solutions ainsi obtenues laissent déposer par refroidissement ou évaporation lente (30 à 40°) les cristaux qui sont filtrés, lavés à l'éthanol et séchés au dessicateur. Tous ces produits sont hygroscopiques.

2. Résultats analytiques

$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(C_5H_5NO)\}$:

Calc.% :	C	30,29	H	5,35	N	5,43	F	11,06	O"peroxo"	3,11
Tr.% :		30,30				5,42		10,93		3,10

$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(4\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$:

Calc.% :	C	31,76	H	5,10	N	5,29	F	10,77	O"peroxo"	3,02
Tr.% :		31,50		5,19		5,16		10,65		2,88

$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$:

Calc.% :	C	30,82	H	4,95	N	5,14	F	10,46	O"peroxo"	2,93
Tr.% :		30,70		4,98		5,25		10,31		2,77

$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(4\text{-}NO_2C_5H_4NO)\}$:

Calc.% :	C	27,91	H	4,29	N	7,51	F	10,20	O"peroxo" 2,86
Tr.% :		28,95		4,38		7,94		9,84	2,68

$Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(2,6\text{-}(CH_3)_2C_5H_3NO)\}$:

Calc.% :	C	33,20	H	5,35	N	5,16	F	10,51	O"peroxo" 2,95
Tr.% :		33,41		5,40		5,18		10,30	2,84

$Et_4N\{WO_2F_3(Me_3PO)\}$:

Calc.% :	C	26,67	H	5,86	N	2,83	F	11,57	P 6,26
Tr.% :		26,81		5,85		2,94		11,34	6,72

$Et_4N\{WO_2F_3(C_5H_5NO)\}$:

Calc.% :	C	31,32	H	5,02	N	5,62	F	11,44
Tr.% :		31,10		5,10		5,62		11,65

$Et_4N\{WO_2F_3(2\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$

Calc.% :	C	32,81	H	5,27	N	5,46	F	11,13
Tr.% :		32,80		5,29		5,56		10,74

$Et_4N\{WO_2F_3(3\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$

Calc.% :	C	32,81	H	5,27	N	5,46	F	11,13
Tr.% :		32,84		5,27		5,52		10,85

$Et_4N\{WO_2F_3(4\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$

Calc.% :	C	32,81	H	5,27	N	5,46	F	11,13
Tr.% :		33,14		5,55		5,66		10,59

$Et_4N\{WO_2F_3(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$

Calc.% :	C	31,76	H	5,10	N	5,29	F	10,77
Tr.% :		31,82		5,12		5,41		10,77

$Et_4N\{MoO_2F_3(C_5H_5NO)\}$:

Calc.% :	C	38,05	H	6,10	N	6,83	F	13,90	Mo 23,41
Tr.% :		37,62		6,06		6,68		13,95	22,63

$Et_4N\{MoO_2F_3(3\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$:

Calc.% :	C	39,62	H	6,37	N	6,60	F	13,44	Mo 22,64
Tr.% :		39,40		6,37		6,21		13,63	22,56

$Et_4N\{MoO_2F_3(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$:

Calc.% :	C	38,18	H	6,14	N	6,36	F	12,95	Mo 21,82
Tr.% :		37,95		6,21		6,45		12,96	21,95

$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_4(C_5H_5NO)\}$:

Calc.% :	C	36,60	H	6,57	N	5,86	F	17,84
Tr.% :		36,92		6,06		6,56		17,91

$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_4(2\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$:

Calc.% :	C	38,18	H	6,13	N	6,36	F	17,27
Tr.% :		38,44		6,42		6,25		17,76

$Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_4(3\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$:

Calc.% :	C	38,18	H	6,13	N	6,36	F	17,27
Tr.% :		38,27		6,23		6,16		17,18

$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(C_5H_5NO)\}$:

Calc.% :	C	30,35	H	4,86	N	5,45	F	14,79
Tr.% :		30,25		4,97		5,30		14,90

$Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(2\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$:

Calc.% :	C	31,82	H	5,11	N	5,30	F	14,39
Tr.% :		31,91		5,13		5,34		14,32

$Et_4N\{Ta(O-O)F_4(3\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$:

Calc.% :	C	31,82	H	5,11	N	5,30	F	14,39
Tr.% :		31,51		5,15		5,40		14,62

$Et_4N\{Ta(O-O)F_4(4\text{-}CH_3C_5H_4NO)\}$:

Calc.% :	C	31,82	H	5,11	N	5,30	F	14,39
Tr.% :		31,71		5,09		5,21		14,53

$Et_4N\{Ta(O-O)F_4(4\text{-}CH_3OC_5H_4NO)\}$:

Calc.% :	C	30,88	H	4,96	N	5,15	F	13,97
Tr.% :		30,83		5,15		5,17		14,17

BIBLIOGRAPHIE

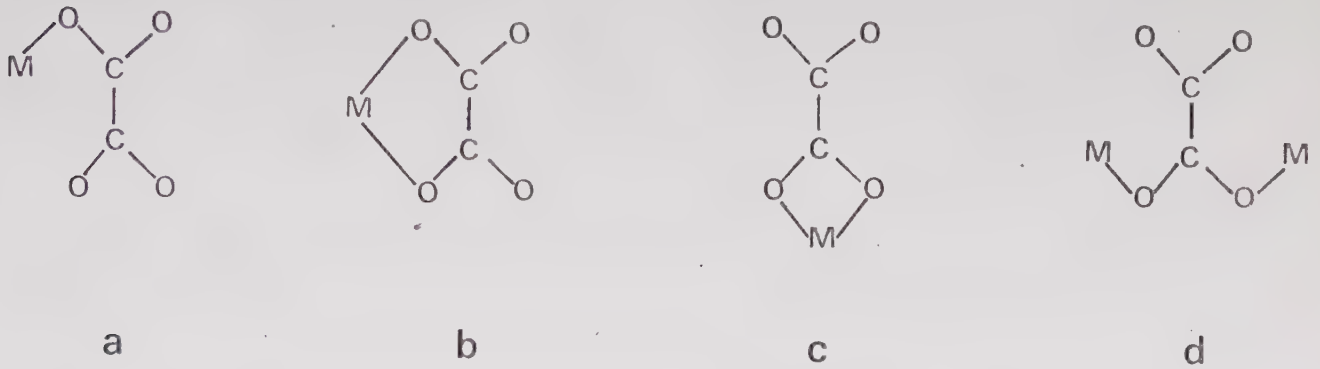
1. F.A. COTTON, O.D. FAUT, D.M.L. GOODGAME, R.H. HOLM, J.amer.chem.Soc., 1961,83,1870.
2. M.A. BUHANNIC, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.,1971,1,55.
3. A.J. EDWARDS, J.chem.Soc.(D),1972,p.816.
4. J.G. SCANE, Acta Cryst.,1967,23,85.
5. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.,1973,p.1220.
6. J. SALA-PALA, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.,1973,p.2913.
7. F.A. COTTON, S.J. LIPPARD, Inorg.Chem.,1966,5,416.
8. L. KOLDITZ, R. MALZAHN, Z.anorg.allg.Chem.,1970,379,279.
9. R.G. GARVEY, J.H. NELSON, R.O. RAGSDALE, Coord.Chem.Rev.,1968,3,375.
10. F.E. DICKSON, E.W. GOWING, F.F. BENTLEY, Inorg.Chem.,1967,6,1099.
11. D.S. DYER, R.O. RAGSDALE, Chem.Comm.,1966,p.601.
12. D.S. DYER, R.O. RAGSDALE, Inorg.Chem.,1969,8,1116.
13. J.H. NELSON, L.C. NATHAN, R.O. RAGSDALE, J.amer.chem.Soc.,1968,90,5754.
14. C.S. POPP, R.O. RAGSDALE, J.Chem.Soc.(A),1969,p.1892.
15. P.A.W. DEAN, D.F. EVANS, J.Chem.Soc.(A),1968,p.1154.
16. C.E. MICHELSON, R.O. RAGSDALE, Inorg.Chem.,1970,9,2718.
17. J. SALA-PALA, Thèse, doctorat ès-sciences physiques,1974,Brest.
18. R.S. BORDEN, R.N. HAMMER, Inorg.Chem.,1970,9,2004.
19. D.S. DYER, R.O. RAGSDALE, Inorg.Chem.,1967,6,8.
20. R.G. GARVEY, J.H. NELSON, R.O. RAGSDALE, Coord.Chem.Rev.,1968,3,375.

CHAPITRE VI

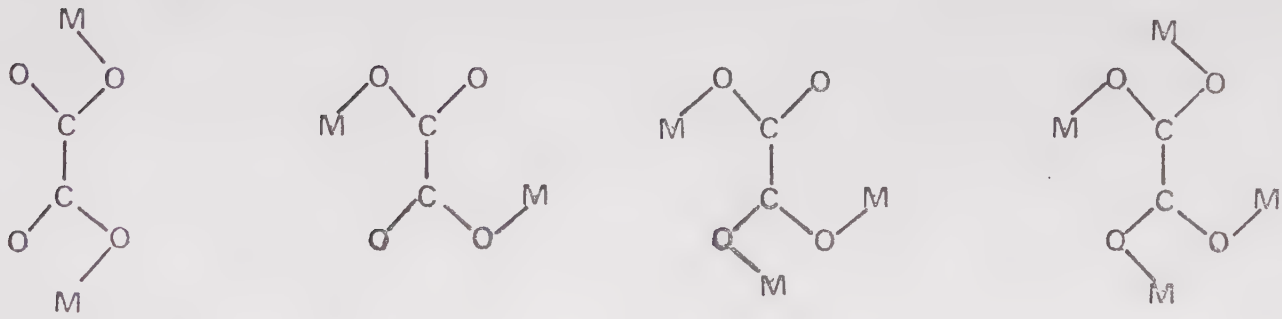
ÉTUDE D'UN MODE DE COORDINATION ORIGINAL DU GROUPEMENT OXALATE ET DE QUELQUES RÉACTIONS DE REDISTRIBUTION

INTRODUCTION

Les quatre atomes d'oxygène du groupement C_2O_4 confèrent à celui-ci un caractère potentiel de tétradentate. En fait, le coordinat "oxalato" présente la propriété d'être versatile, c'est-à-dire de pouvoir se lier aux cations métalliques de diverses manières, comme l'ont montré SCOTT et coll. pour des complexes du cobalt(III) (1).



a b c d



e f g h

i j

schémas I

Lorsque l'oxalate se fixe à un seul ion métallique, trois possibilités sont à envisager (schémas I.a,b,c). Dans le premier cas, il est monodenté comme dans l'ion $\{Co(NH_3)_5(C_2O_4H)\}^{2+}$ (2). La forme bidentée, pour laquelle deux atomes d'oxygène situés en *cis* interviennent (I.b) est de loin la plus fréquemment rencontrée. Ce mode de coordination a été proposé à partir d'études spectroscopiques ou de diffraction de rayons X, dans de très nombreux composés (3-11).

L'oxalate peut également jouer le rôle de pont entre deux ions métalliques (I.d et f). Il est alors *cis* ou *trans* bis-monodenté. D'autres géométries, où l'oxalate se lie à trois ou quatre ions nucléaires (I.g,h) ont été également signalées par SCOTT et coll. (1).

La forme bis-bidentée (I.i) est beaucoup plus rarement rencontrée. Elle a été toutefois mise en évidence par diffraction de rayons X dans des composés du ruthénium (12), du fer (13), du titane (14), du cuivre (15) et récemment par nous-même dans un ion complexe de l'étain $\{Cl_4Sn(C_2O_4)SnCl_4\}^{2-}$ (16) (schéma II). Un autre pont bis-bidenté (I.j) est encore possible, mais cette structure n'a jamais été observée par diffraction de rayons X. Cette géométrie ne peut être différenciée de la précédente par infrarouge, car le passage d'une symétrie D_{2h} (I.i) à D_{2d} (I.j) ne devrait pas affecter les spectres (1).

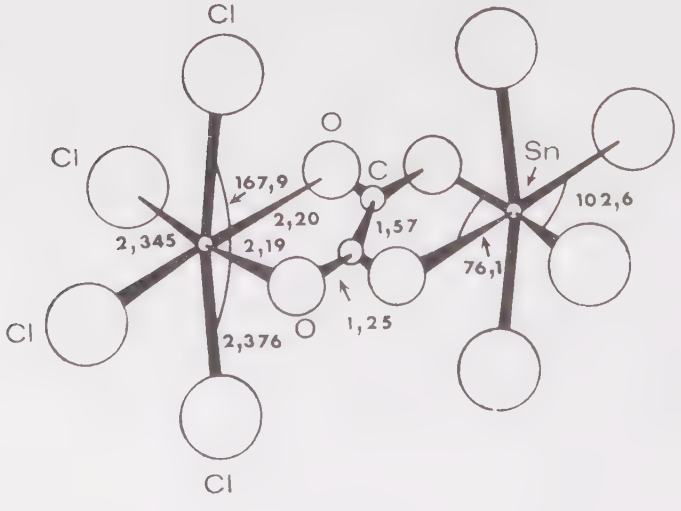


Schéma II

En choisissant de faire réagir l'acide oxalique sur l'ion $\{WO_2F_3(H_2O)\}^-$ (chapitre I), on a entrepris de substituer une partie des atomes de fluor par le coordinat oxalato, et de déterminer le mode de complexation sur l'ion métallique. La même synthèse a été réalisée avec le composé chloré du tungstène, et les produits homologues du molybdène. Afin de mieux préciser la stéréochimie et de montrer que la mise en solution ne s'accompagne pas d'une rupture du pont oxalate, des réactions de redistribution ont été envisagées.

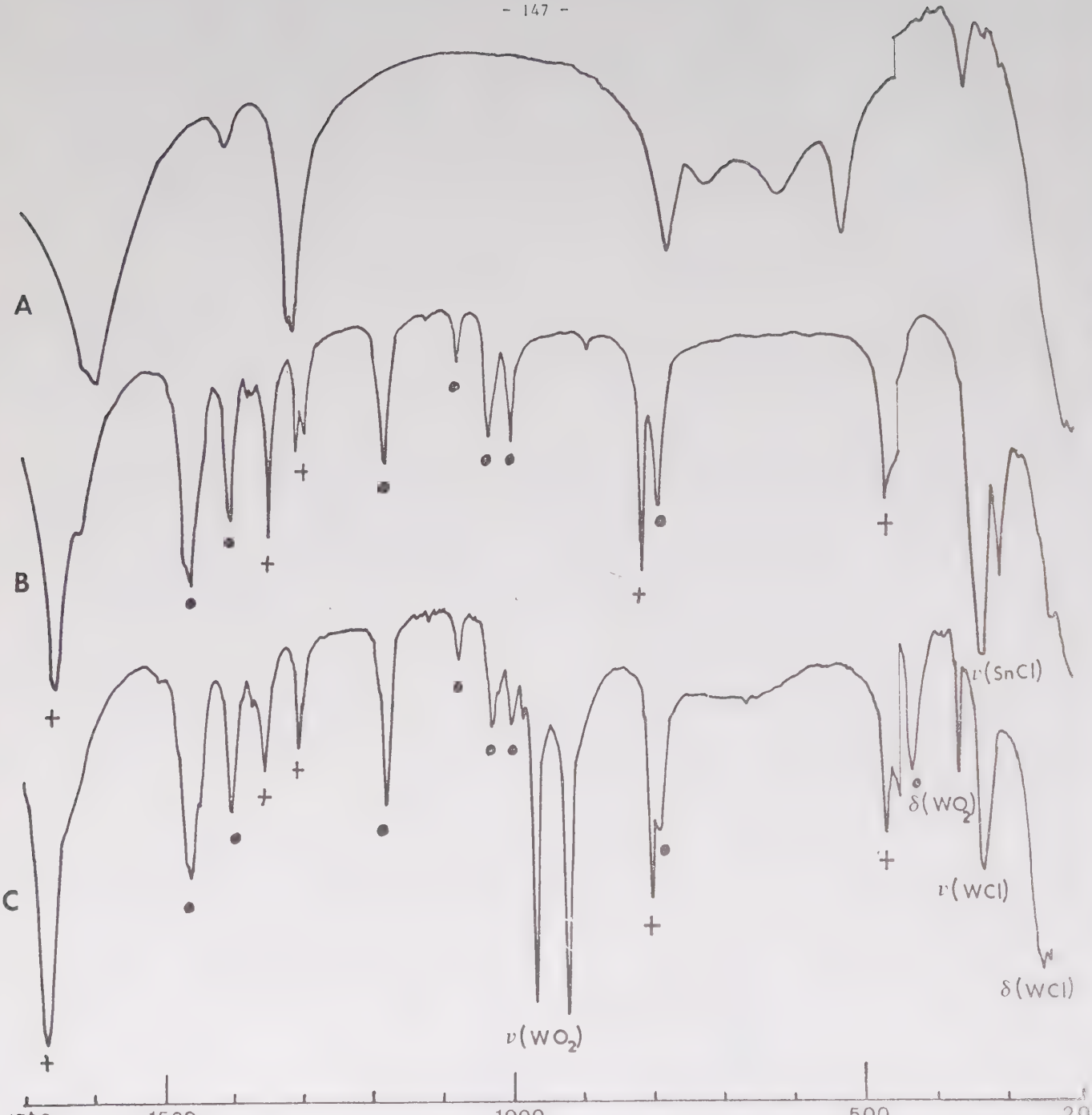
I. DESCRIPTION DES COMPLEXES

Alors que BUSLAEV et coll. (17) ont suggéré l'existence en solution d'un oxalato complexe monofluoré monomère $\{MoO_2F(C_2O_4)\}^-$, les résultats de l'analyse centésimale des solides cristallins que nous avons isolés révèlent la présence d'un groupement oxalate pour deux atomes de métal. Ces composés peuvent être formulés $(Et_4N)_2\{M_2O_4F_4(C_2O_4)\}$ (M = Mo ou W; X = F ou Cl).

Les valeurs trouvées pour la *conductivité molaire*, de l'ordre de 350 $\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$ (t = 20°C; 10^{-3}M) sont compatibles avec la présence d'électrolytes 1:2 en solution dans l'acétonitrile.

L'apparition sur les *spectres infrarouges* de deux bandes intenses et bien séparées, situées entre 900 et 1000 cm^{-1}, est caractéristique d'un groupement WO_2 de symétrie locale C_{2v}. Tenant compte de la position *cis* des atomes d'oxygène par rapport à l'ion métallique, et de la formule globale, plusieurs hypothèses concernant la stéréochimie peuvent être proposées (schémas III).

On observe peu de bandes attribuables à l'anion lui-même, sur les spectres infrarouges. Aucune vibration de liaison due à des ponts M-O-M n'a été décelée. On peut donc éliminer les formes III.1 et III.2. Le nombre de pics assignables à l'oxalate est restreint, et la similitude avec le spectre d'un groupement ionique est remarquable (fig.1).

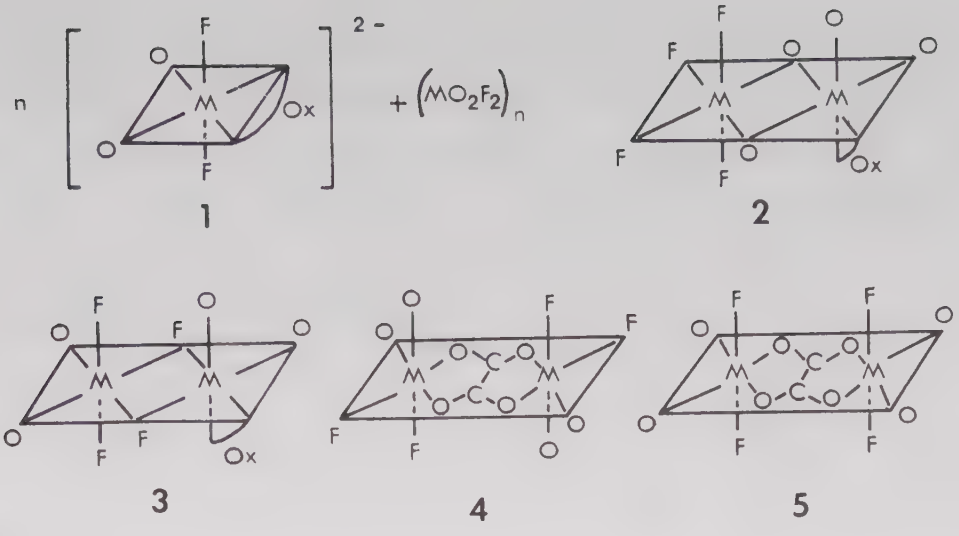


• Et_4N^+

\+ Oxalate

Figure 1 - Spectres infrarouges

A : $K_2(C_2O_4),H_2O$ B : $(Et_4N)_2Sn_2Cl_8(C_2O_4)$ C : $(Et_4N)_2(W_2O_4Cl_4(C_2O_4)$



Schémas III

En se référant aux seules bandes d'absorption dues aux vibrations des groupements carbonyles, il semble possible d'éliminer certains modes de complexation du coordinat oxalato. En particulier, la forme chélatée lui confère la symétrie C_{2v}, pour laquelle quatre pics sont attendus entre 1200 et 1750 cm^{-1}, contre deux seulement si l'oxalate est bis-bidenté. La structure III.3 est donc à éliminer également pour l'état solide.

L'apparition d'une seule bande intense, attribuable à la liaison métal-halogène, permet de suggérer un groupement MX_2 linéaire, ce qui serait en faveur de la structure III.5. Une attribution des fréquences infrarouges des anions est proposée dans le tableau I. Elles sont comparées à celles de l'oxalate ionique, et à celles du groupe C_2O_4 de l'ion $\{Cl_4Sn(C_2O_4)SnCl_4\}^{2-}$ dont la structure a été établie par diffraction de rayons X (schéma II).

TABLEAU I

Positions en cm^{-1} et attributions des fréquences infrarouges caractéristiques des anions

C_2O_4 ionique	$(Et_4N)_2\{Sn_2Cl_8(C_2O_4)\}$	$(Et_4N)_2\{Mo_2O_4F_4(C_2O_4)\}$	$(Et_4N)_2\{W_2O_4F_4(C_2O_4)\}$	$(Et_4N)_2\{Mo_2O_4Cl_4(C_2O_4)\}$	$(Et_4N)_2\{W_2O_4Cl_4(C_2O_4)\}$	Attribution
1590 TF	1658 TF	1653 TF	1680 TF	1662 TF	1665 TF	ν_{as}(C-O)
1308 m	1347 m	1351 m	1354 m	1354 m	1304 m	ν_s(C-O)+δ(O-C-O)
1315 m	1302 m	1310 F	1308 f	1308 m	1353 m	
		952 TF	973 TF	950 TF	968 TF	ν_{as}(M-O_t)
		923 TF	930 TF	915 TF	921 TF	ν_s(M-O_t)
772 F	815 F	802 F	809 F	803 F	803 F	δ(O-C-O)
		593 TF	585 TF			ν(M-F)
		568 ép.				
525 m	470 F	472 m	470 m	476 m	470 m	cycle + δ(O-C-O)
		380 F	373 m	386 f	370 f	δ(*cis* MO_2)
				345 TF	335 F	ν(M-Cl)
		303 m	305 m			δ(O-M-F)
				251 TF	250 TF	δ(O-M-Cl)

TF : très fort; F : fort; m : moyen; f : faible; ép. : épaulement; ν_s : symétrique; ν_{as} : asymétrique; δ : déformation.

L'étude des fluoromolybdate et tungstate en solution dans l'acétonitrile ou le chloroacétonitrile, par RMN ^{19}F, semble confirmer les résultats infrarouges. En effet, la présence d'un seul signal bien résolu, même à basse température, est compatible avec la forme III.5, contenant quatre fluors équivalents. Par comparaison aux résultats du chapitre II, les déplacements chimiques des signaux (- 9,8 et - 21,9 ppm par rapport à CF_3CO_2H, respectivement pour les composés du tungstène et du molybdène en solution dans le chloroacétonitrile à -20°C) et la valeur de la constante de couplage tungstène-fluor (105 Hz), sont en accord avec une géométrie *cis*-dioxo *trans*-difluoro.

Cependant, afin de mieux préciser la structure et vérifier qu'il n'y a pas rupture du pont oxalate à la mise en solution, nous avons examiné des réactions de redistribution, de l'oxalate entre les composés fluorés du molybdène et du tungstène, puis celles des halogènes sur un même métal, et enfin, la superposition des deux types de réactions.

II. REACTIONS DE REDISTRIBUTION

A. Mise en évidence en solution d'un hétérotétrafluoroanion $\{F_2O_2Mo(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$

Nous avons examiné par RMN ^{19}F la constitution moléculaire de divers mélanges des homotétrafluoro molybdate et tungstate, dissous en proportions variables dans l'acétonitrile ou le chloroacétonitrile.

La figure 2 représente le spectre d'une solution définie par le rapport molaire $\frac{W}{Mo} = \frac{1}{2}$. Il apparaît essentiellement quatre pics. Les deux transitions situées à champ fort sont attribuées à des fluors liés au tungstène, de part la présence de pics satellites dus au couplage avec l'isotope ^{183}W, de spin nucléaire 1/2 et d'abondance relative 14,28%. Les deux autres sont assignés à des fluors liés au molybdène.

Les satellites de couplage ne sont pas décelés dans ce cas à cause d'une relaxation électrique résultant de l'interaction des moments quadrupolaires ($I^{95}Mo = I^{97}Mo = \frac{5}{2}$; abondance naturelle : 15,78 et 9,60%) avec les gradients de champ électrique, étant donné la dissymétrie autour du métal.

TABLEAU II

RNM ^{19}F d'un mélange des complexes

$(Et_4N)_2\{W_2O_4F_4(C_2O_4)\}$ et $(Et_4N)_2\{Mo_2O_4F_4(C_2O_4)\}$

t = 25°C; solvant : CH_2ClCN; référence : CF_3CO_2H.

	F sur W	F sur Mo
$\{O_2F_2W(C_2O_4)WF_2O_2\}^{2-}$	- 9,0 (J_{W-F} = 105 Hz)	
$\{O_2F_2Mo(C_2O_4)MoF_2O_2\}^{2-}$		- 21,5
$\{O_2F_2Mo(C_2O_4)WF_2O_2\}^{2-}$	- 8,1 (J_{W-F} = 105 Hz)	- 22,9

Les deux résonances supplémentaires sont attribuables à la formation de l'hétérotétrafluoroanion $\{F_2O_2Mo(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$, selon l'équilibre (I). Cette espèce mixte est en équilibre dynamique lent (même à +80°C), à l'échelle de temps de la RMN, avec les deux homotétrafluoroanions qui lui ont donné naissance.

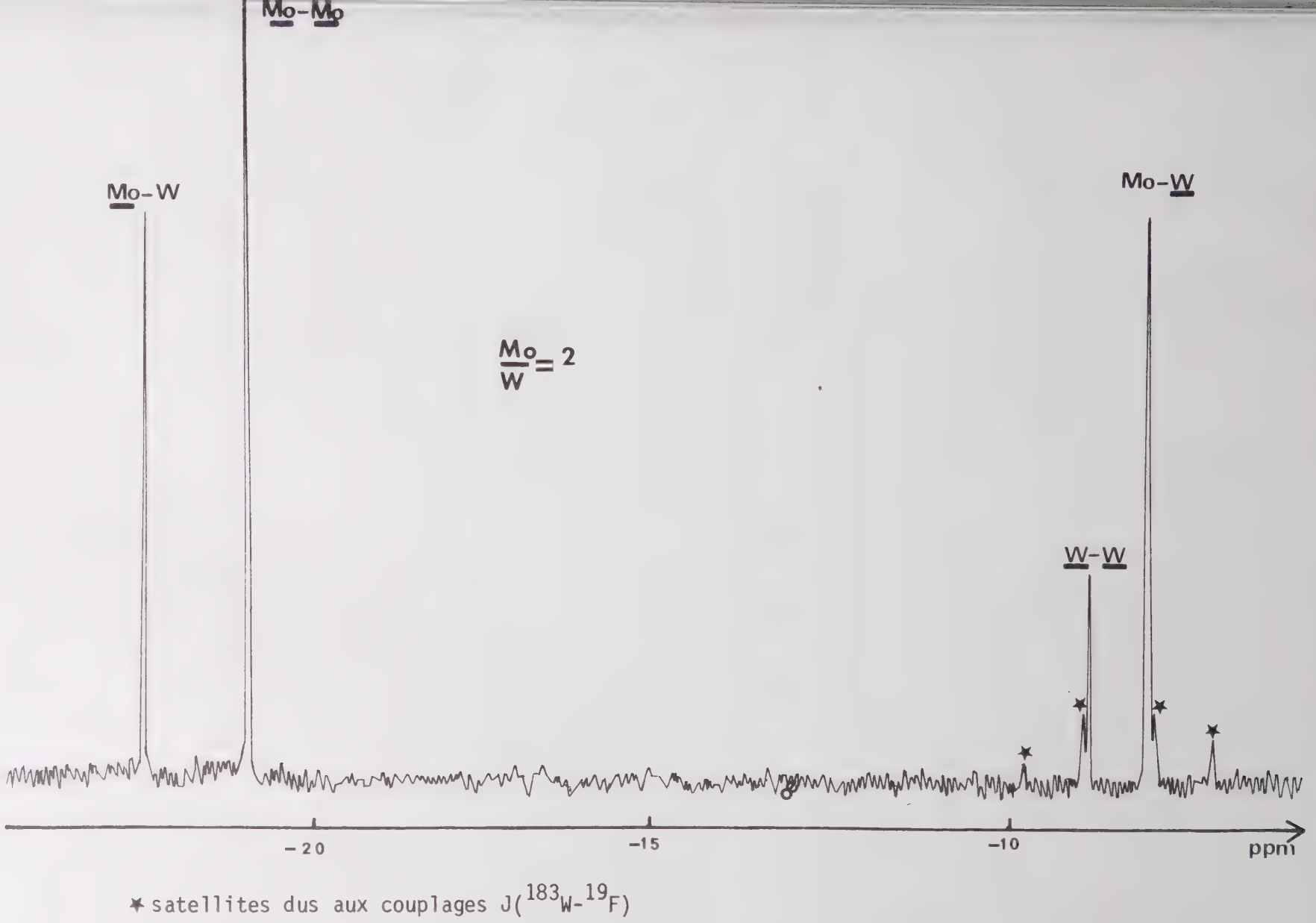
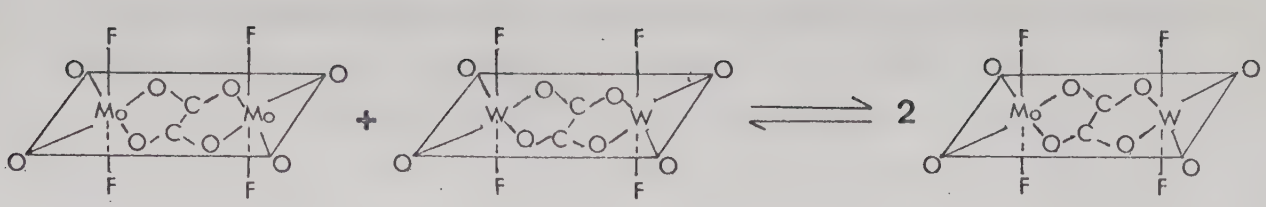


Figure 2 - Spectre RMN ^{19}F, enregistré à la température ambiante sur une solution dans le chloroacétonitrile d'un mélange équilibré des complexes $(Et_4N)_2\{Mo_2O_4F_4(C_2O_4)\}$ et $(Et_4N)_2\{W_2O_4F_4(C_2O_4)\}$ dans le rapport 2. (référence : $CF_3\ CO_2H$).



I

Cette assignation est corroborée par les observations suivantes :

- l'un des pics supplémentaires est dû à des fluors liés au molybdène, l'autre à des fluors liés au tungstène;
- les écarts de déplacements chimiques, par rapport aux signaux des ions complexes de départ, traduisent une faible modification de structure;
- la variation des proportions relatives des homofluoro-anions montre que les surfaces des nouveaux pics restent dans un rapport constant;
- la proportion d'hétérofluoroanion dépend des concentrations relatives des ingrédients;
- l'intégration des signaux des fluors, liés au molybdène d'une part, et de ceux liés au tungstène d'autre part, permet de retrouver le rapport molaire W/Mo résultant de la pesée des réactifs, et ceci quelle que soit sa valeur.

L'équilibre (I) de formation de l'hétérofluoroanion peut être décrit par la constante :

$$K = \frac{|(Et_4N)_2\{W_2O_4F_4(C_2O_4)\}| \; |(Et_4N)_2\{Mo_2O_4F_4(C_2O_4)\}|}{|(Et_4N)_2\{WMoO_4F_4(C_2O_4)\}|^2}$$

Les concentrations des trois espèces en équilibre ont été déterminées par pesée de photocopies des spectres enregistrés à température ambiante sur des solutions des complexes dans le chloroacétonitrile.

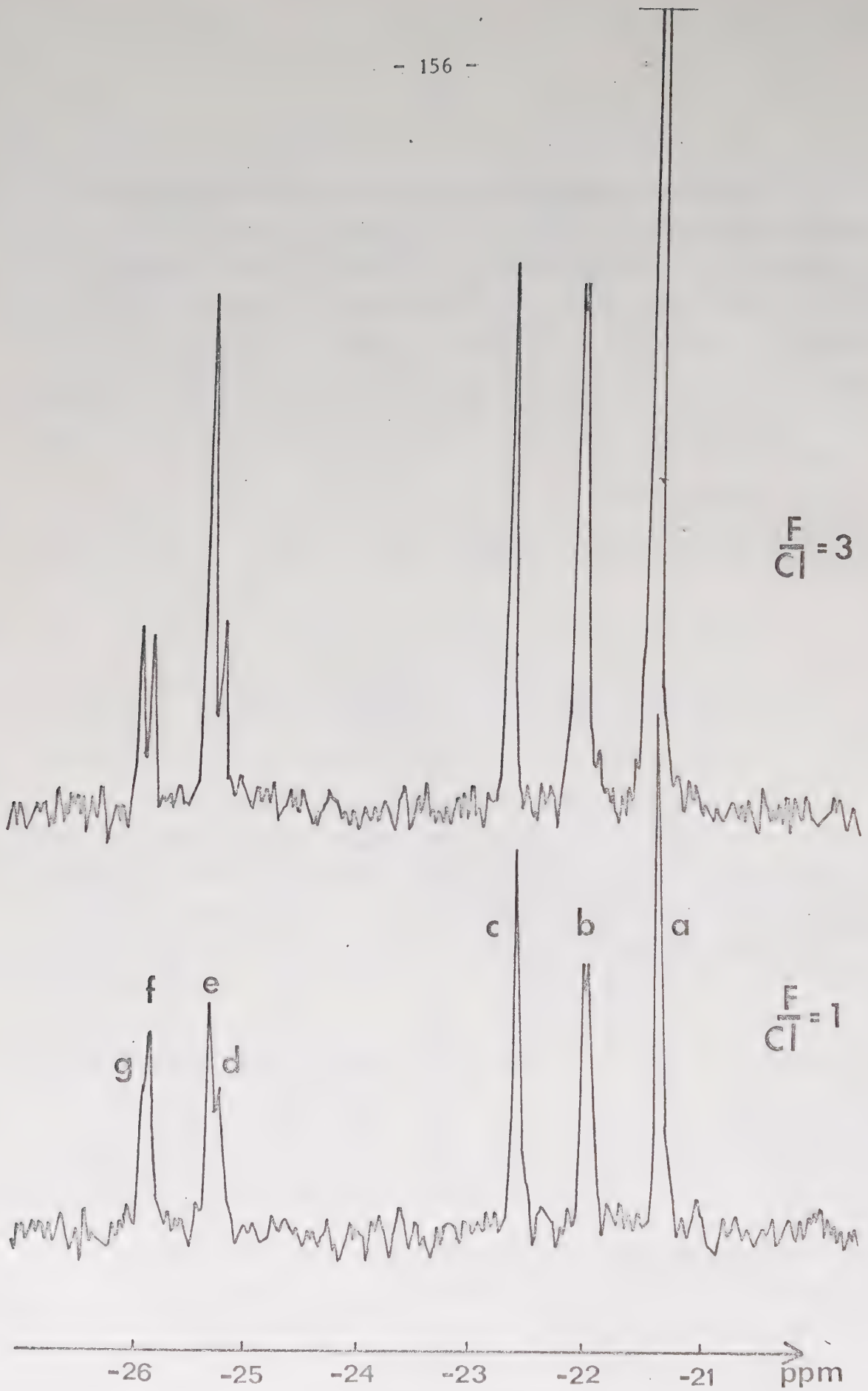


Figure 3 - Spectres RMN ^{19}F, enregistrés à la température ambiante sur des solutions dans le chloroacétonitrile de mélanges équilibrés des complexes $(Et_4N)_2\{Mo_2O_4F_4(C_2O_4)\}$ et $(Et_4N)_2\{Mo_2O_4Cl_4(C_2O_4)\}$. (référence : CF_3CO_2H).

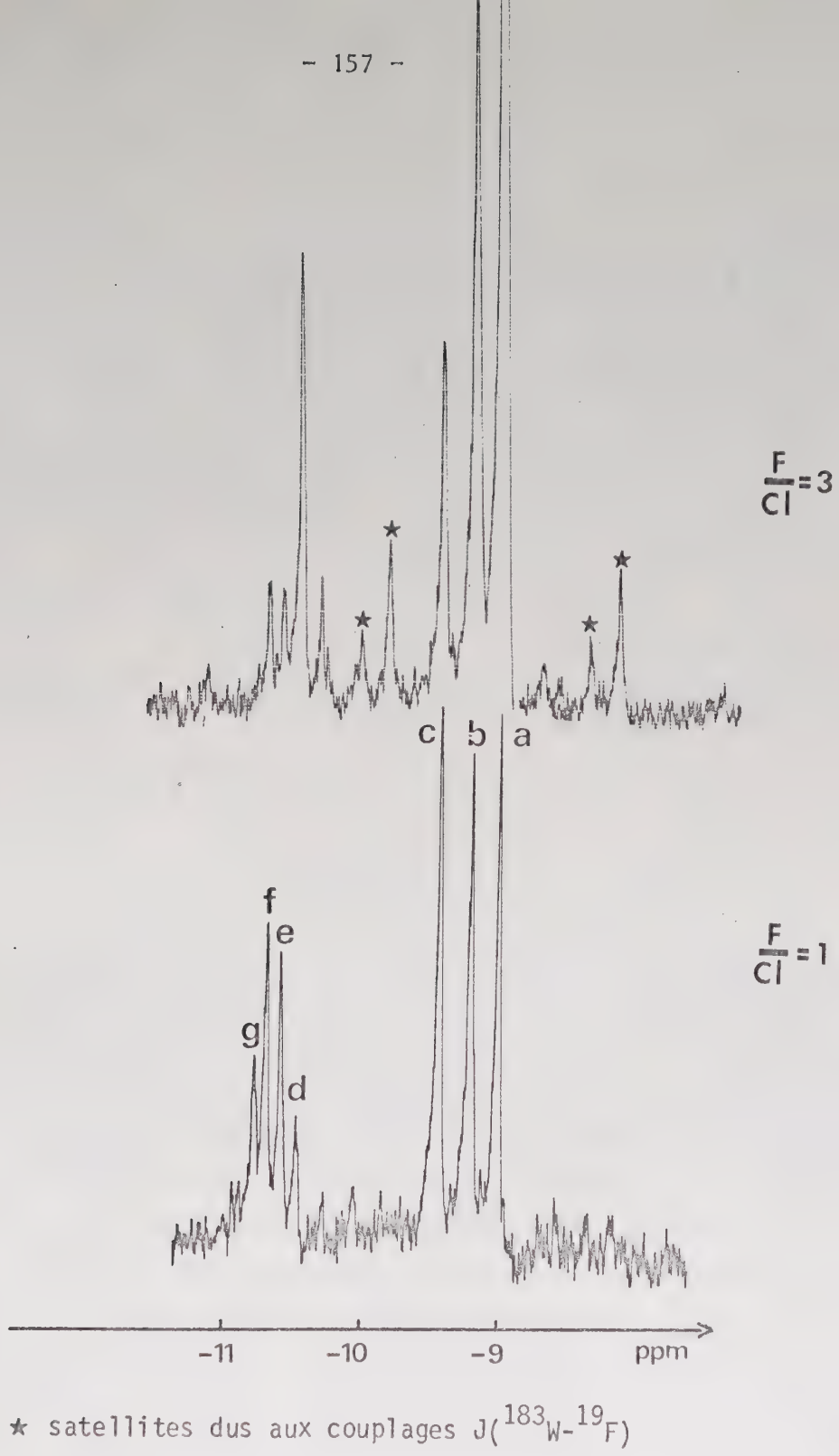
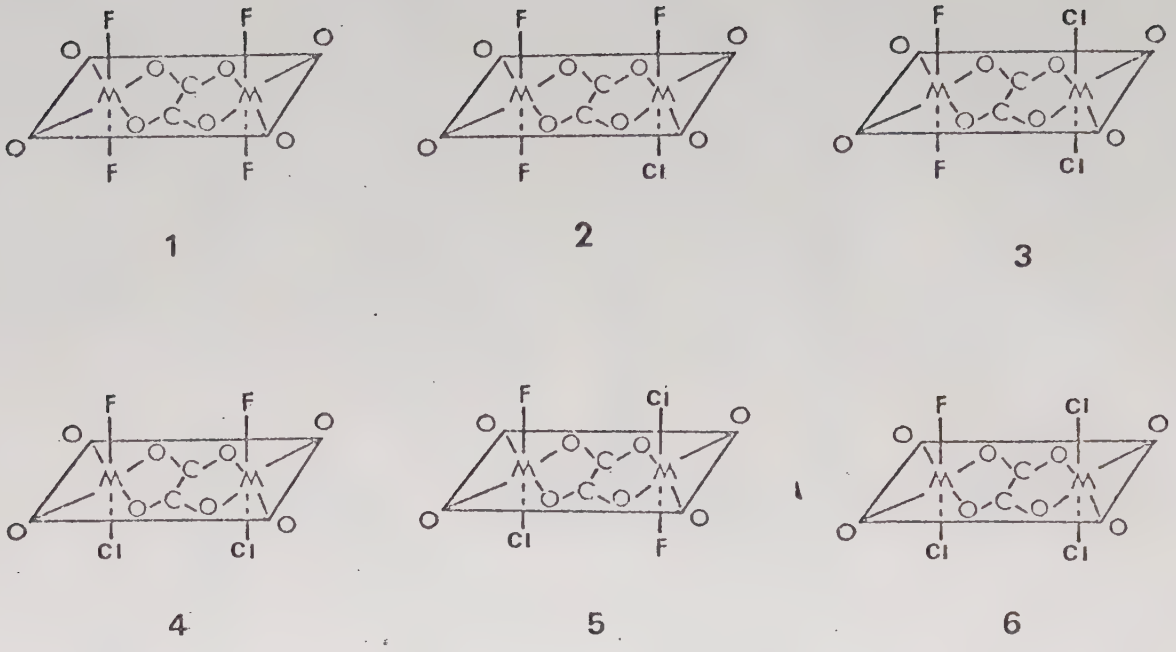


Figure 4 - Spectres RMN ^{19}F, enregistrés à la température ambiante sur des solutions dans le chloroacétonitrile de mélanges équilibrés des complexes $(Et_4N)_2\{W_2O_4F_4(C_2O_4)\}$ et $(Et_4N)_2\{W_2O_4Cl_4(C_2O_4)\}$. (référence : CF_3CO_2H).



Schémas IV

Quel que soit l'ion métallique, il apparaît deux groupes de transitions : (abc) et (defg). Nous avons vu dans le chapitre II, que la substitution d'un fluor par un chlore entraînait une augmentation du caractère π de la liaison métal-fluor située en *trans*, et par suite, un déplacement du signal correspondant vers les champs faibles. En conséquence, nous attribuerons le groupe de signaux pointé à champ fort (a,b,c,) à des fluors placés en *trans* l'un de l'autre, et ceux à champ faible (d,e,f,g,) à des fluors situés en *trans* d'un chlore.

La variation des proportions relatives des constituants permet d'assigner, sans ambiguité, le singulet au tétrafluorocomplexe. Les pics a et b, dont le rapport des surfaces semble demeurer égal à 1/2, augmentent avec la proportion de composé fluoré de départ. Ils doivent donc résulter de l'espèce mixte la plus riche en fluor : $\{F_2O_2M(C_2O_4)MO_2FCl\}^{2-}$ (IV.2) . Le dédoublement du signal b, très apparent pour les produits du molybdène, est vraisemblablement dû à un système de deux noyaux très fortement couplés. Nous avons vu, en effet, dans le chapitre II, que l'énergie de couplage entre les deux fluors diastéréotopes des *cis*-dioxo *trans*-difluorotungstates était importante (80 Hz). Le singulet C peut être assigné au dernier isomère IV.3 contenant

un groupement *trans*-difluoro. L'attribution des trois autres singulets semble beaucoup plus délicate. Cependant, les faibles écarts de déplacements chimiques, par rapport au pic b en particulier, traduisent une faible modification de structure. Nous les assignerons donc aux trois autres composés mixtes, sans pouvoir préciser davantage. La solubilité insuffisante des produits chlorés est, dans ce cas, particulièrement gênante. En effet, l'augmentation de la proportion relative de cette espèce aurait logiquement permis d'attribuer le signal dû au produit monofluoré.

Considérons maintenant les mélanges, soit de fluoromolybdate et chlorotungstate, soit de chloromolybdate et fluorotungstate.

Le spectre RMN d'une solution des ions complexes $\{F_2O_2W(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$ et $\{Cl_2O_2Mo(C_2O_4)MoO_2Cl_2\}^{2-}$ ne présente que deux singulets (-9,0 et -8,9 ppm), alors qu'on aurait pu prévoir une augmentation du nombre de pics, par rapport au cas précédent. Il n'apparaît pas, dans ce cas de signaux dans la zone de déplacements chimiques attendue pour les fluors liés au molybdène. Le même type de spectre (2 singulets à -9,0 et -8,9 ppm) est obtenu à partir d'un mélange des ions complexes $\{Cl_2O_2W(C_2O_4)WO_2Cl_2\}^{2-}$ et $\{F_2O_2Mo(C_2O_4)MoO_2F_2\}^{2-}$ si la concentration en tungstène est supérieure à celle en molybdène.

Ces deux singulets sont attribuables aux espèces $\{F_2O_2W(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$ et $\{Cl_2O_2Mo(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$. Ceci montre bien l'affinité préférentielle du fluor pour le tungstène.

Ces constatations peuvent être rapportées des faits expérimentaux suivants : pour la synthèse du complexe $Et_4N\{MoO_2F_3(H_2O)\}$, à partir d'anhydride molybdique dans l'acide fluorhydrique, il est nécessaire d'apporter le cation sous forme de fluorure de tétraéthylammonium. Par contre, la préparation du composé homologue du tungstène, peut être faite à partir de chlorure de tétraéthylammonium, bien moins onéreux.

CONCLUSION

La forme bis-bidentée de l'oxalate a été mise en évidence dans les dérivés $(Et_4N)_2\{M_2O_4X_4(C_2O_4)\}$ (M = Mo et W; X = F et Cl). Il lui correspond une symétrie plus élevée que la forme bidentée, d'où un spectre infrarouge plus simple se rapprochant de celui d'un oxalate ionique.

La présence d'un seul signal sur les spectres RMN ^{19}F des homofluoroanions ne permettant pas en toute rigueur de prouver l'existence d'une structure dimère en solution, nous avons réalisé des réactions de redistribution de l'oxalate entre les composés fluorés du molybdène et du tungstène. Il se forme en solution un hétérofluoroanion $\{F_2O_2W(C_2O_4)MoO_2F_2\}^{2-}$.

Des réactions de redistribution des halogènes entre les produits chlorés et fluorés d'un même métal ont été également entreprises. Tous les dimères mixtes intermédiaires semblent pouvoir être identifiés.

Cependant un mélange en quantités équimolaires du dimère fluoré du molybdène et du dimère chloré du tungstène, ou l'inverse, fait apparaître, uniquement en RMN, des noyaux de fluor liés au tungstène, que nous attribuons aux espèces $\{F_2O_2W(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$ et $\{Cl_2O_2Mo(C_2O_4)WO_2F_2\}^{2-}$, ce qui montre l'affinité préférentielle du fluor pour le tungstène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Synthèse des complexes

A une solution chaude de dioxodifluoroaquométallate de tétraéthylammonium (chapitre I), on ajoute une quantité équimolaire d'acide oxalique, également dissous dans l'éthanol. Les solides cristallins blancs précipitent par refroidissement.

Le composé chloré du molybdène a été synthétisé de la même manière au laboratoire par R. KERGOAT (18), à partir du complexe $Et_4N\{MoO_2Cl_3(OH_2)\}$.

Le produit homologue du tungstène est préparé par addition d'un excès d'acide oxalique à une solution dans l'acétonitrile de la poudre verdâtre obtenue par action de chlorure de tétraéthylammonium sur WCl_6, dans le chloroforme (chapitre II). Cette solution laisse déposer au bout de quelques jours de belles aiguilles blanches.

2. Résultats analytiques

$(Et_4N)_2\{Mo_2O_4F_4(C_2O_4)\}$:

Calc.% :	C	31,77	H	5,93	N	4,11	F	11,17	Mo 28,20
Tr.% :		32,24		5,95		4,17		11,43	28,40

$(Et_4N)_2\{W_2O_4F_4(C_2O_4)\}$:

Calc.% :	C	26,82	H	4,30	N	3,67	F	8,17	W 41,90
Tr.% :		25,25		4,71		3,27		9,09	42,94

$(Et_4N)_2\{W_2O_4Cl_4(C_2O_4)\}$:

Calc.% :	C	23,46	H	4,34	N	3,04	Cl	15,39	W 39,90
Tr.% :		23,57		4,31		3,09		15,38	40,13

3. Réactions de redistribution

Les échantillons ont été préparés par pesée des réactifs directement dans les tubes RMN et addition de chloroacétonitrile sec. Les réactions sont effectuées à température ambiante et l'équilibre est atteint au bout de trois heures pour tous les échantillons. Des enregistrements réalisés sur des solutions conservées six mois à température ambiante (et à l'abri de la lumière afin d'éviter la réduction du métal) ne font pas apparaître de variations des concentrations relatives des espèces.

BIBLIOGRAPHIE

1. K.L. SCOTT, K. WIEGHARDT, A.G. SYKES, Inorg.Chem.,1973,12,655.
2. C. ANDRADE, H. TAUBE, Inorg.Chem.,1966,5,1087.
3. M. MULLER et J. DEHAND, Bull.Soc.chim.,1971,p.2837 et 2843.
4. K.V. KRISHNAMURTY et G.M. HARRIS, Chem.Rev.,1961,61,213.
5. F. RUSS, Z.anorg.Chem.,1902,31,42.
6. J.E. GUERCHAIS et B. SPINNER, Bull.Soc.chim.,1965,p.1122.
7. N. BRNICEVIC et C. DJORDJEVIC, Inorg.Chem.,1968,7,1936.
8. G. MATHERN et R. WEISS, Acta Cryst.,1971,B27,1572 et 1610.
9. F.A. COTTON, S.M. MOREHOUSE et J.S. WOOD, Inorg.Chem.,1964,3,1603.
10. F.A. COTTON et S.M. MOREHOUSE, Inorg.Chem.,1965,4,1337.
11. E. WENDLING, Rev.Chim.Minér.,1966,3,929.
12. P.T. CHENG, B.R. LOESCHER et S.C. NYBURG, Inorg.chem.,1971,10,1275.
13. F. MAZZI et C. GARAVELLI, Period.Mineral.,1957,27,269.
14. M.G.B. DREW, G.W.A. FOWLES et D.F. LEWIS, Chem.Comm.,1969,p.876.
15. L. CAVALLA, A. CHIESI VILLA, A. GAETANI MANFREDOTTI, A. MANGIA et A.A.G. TOMLINSON, J.Chem.Soc.,(A),1971,p.391.
16. A.C. SKAPSKI, J.E. GUERCHAIS et J.Y. CALVES, C.R.Acad.Sci.(C),1974, 278,1377.
17. Y. BUSLAEV, S.P. PETROSYANTS, Russ.J.Inorg.Chem .,1971,16,702.
18. R. KERGOAT, J.E. GUERCHAIS, Z.anorg.Chem. (sous presse).

CHAPITRE VII

PÉROXYDES MOLÉCULAIRES DU NIOBIUM(V) DU TANTALE(V) ET DU TUNGSTÈNE(VI).

INTRODUCTION

L'addition d'éthanol à des solutions aqueuses basiques de niobium(V) ou de tantale(V) contenant de l'eau oxygénée conduit à la précipitation de tétraperoxoniobates comme par exemple $(NH_4)_3\{Nb(O\text{-}O)_4\}$ (1). En saturant à froid une solution chlorhydrique de ce composé, on obtient des cristaux orangés contenant l'ion $\{Nb(O\text{-}O)Cl_5\}^{2-}$ (2) dont l'homologue fluoré plus stable, est connu depuis longtemps (3)(4). Des peroxoanions de formule $\{M(O\text{-}O)_x(C_2O_4)_y\}^{3-}$ avec ($x + y = 4$; M = Nb ou Ta) ont été également préparés (5 à 8). DJORDEVIC et VULETIC (7) ont synthétisé les composés $K\{M(O\text{-}O)_3(phen)\}$ et $K\{M(O\text{-}O)_3(bpy)\}$ par action de base organique neutre. D'autre part, nous avons également caractérisé les ions $\{M(O\text{-}O)F_3(dicet)\}^-$ (9)(10) (chapitre IV). Cependant, parmi l'ensemble des peroxydes de niobium et de tantale connus jusqu'à présent, on peut s'étonner qu'il n'ait pas été signalé de complexes moléculaires comme avec les éléments voisins, étant donné l'intérêt que présente la préparation de tels complexes en vue de mélanges réactionnels dans les solvants organiques.

RESULTATS ET DISCUSSION

Avec le tungstène, des peroxydes moléculaires de formule $\{WO(O\text{-}O)_2(AA)\}$ ont été préparés à partir de solutions d'acide tungstique dans l'eau oxygénée (11). Des essais similaires effectués à partir d'hémipentoxyde de niobium conduisent à la précipitation de mélanges mal définis. C'est pourquoi nous avons choisi de partir de produits déjà peroxydés $Et_4N\{Nb(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}$, $Et_4N\{Ta(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}$ et $Et_4N\{WO(O\text{-}O)F_3(H_2O)\}$ (voir partie expérimentale). Ils présentent

l'avantage d'être solubles en milieu organique, et extrêmement réactifs de par la faiblesse de la liaison $M-OH_2$. Avec les coordinats neutres, monodentés comme l'oxyde de triphénylarsine ou bidentés comme l'o-phénanthroline ou le dipyridyle, on a pu remplacer la molécule d'eau et un atome de fluor de la sphère de coordination de l'ion métallique par deux coordinats neutres monodentés ou un bidenté, ce qui entraîne la précipitation de composés moléculaires monomères ou dimères avec formation de fluorure de tétraéthylammonium qui reste dans la solution.

$$\text{Ex: } \{Nb(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}^- + 2\ OAs(C_6H_5)_3 \longrightarrow \left[Nb(O\text{-}O)F_3\{OAs(C_6H_5)_3\}_2\right] + F^- + H_2O$$

Les deux bases organiques azotées ont un comportement différent vis-à-vis du niobium(V) et du tantale(V). En effet, le dipyridyle conduit à une espèce moins riche en fluor par suite de processus d'hydrolyse suivant :

$$2\{Nb(O\text{-}O)F_4(H_2O)\}^- + 2\ bpy \longrightarrow \{Nb_2O(O\text{-}O)_2F_4(bpy)_2\} + 2H^+ + 4F^- + H_2O$$

Un phénomène analogue a été noté à maintes reprises au laboratoire lors de l'étude des oxofluorocomplexes du molybdène(V) $\{MoOF_3(phen)\}$ et $\{Mo_2O_3F_4(bpy)_2\}$ (12) du vanadium(V) $\{VOF_3(phen)\}$ et $\{VO_2F(bpy)\}$ (13), du tungstène(VI) $\{WO_2F_2(phen)\}$ (14) $\{W_2O_5F_2(bpy)\}$ (15). Remarquons que ces deux derniers produits, ainsi que leurs homologues du molybdène(VI), peuvent être obtenus par addition de la base azotée correspondante aux solutions des complexes $Et_4N\{WO_2F_3(H_2O)\}$ et $Et_4N\{MoO_2F_3(H_2O)\}$ (34).

Tous les peroxydes isolés sont remarquablement stables et susceptibles d'être conservés très longtemps sans altération. Cependant, après plusieurs mois à la température et à l'air ambiant, on note une légère perte d'oxygène "actif". Ceci se traduit sur les spectres infrarouges par l'apparition d'une bande supplémentaire attribuable à une vibration de liaison métal-oxygène terminal.

Conductivité

Les mesures de la conductivité molaire des complexes pour des solutions de concentration 10^{-3}M dans l'acétonitrile varient de 5 à 11 $\Omega^{-1}.cm^{2}.mole^{-1}$. Les valeurs faibles obtenues indiquent que les composés possèdent une structure covalente (16).

Etude infrarouge

Sur les spectres infrarouges apparaissent les bandes d'absorption des coordinats neutres, déplacées par rapport aux molécules libres, ainsi que celles des parties inorganiques $M(O-O)F_3$, $M_2O(O-O)_2F_4$ ou $MO(O-O)F_2$. Une attribution des fréquences caractéristiques de la fixation des divers coordinats sur l'ion métallique est proposée dans le tableau I.

a) coordinat neutre

L'attribution des bandes d'absorption a été suggérée par comparaison aux spectres d'autres complexes (17 à 21).

Avec les bases azotées, il est important de remarquer l'absence de vibrations $\nu(NH)$ attendues vers 2400 cm^{-1} pour les cations phénanthrolinium et dipyridylium. Notons que ceci est en accord avec les mesures conductimétriques, et confirme le caractère covalent des produits isolés. D'autre part, le déplacement des fréquences de vibration des noyaux $\{\nu(C=N), \nu(C=C)\}$ ainsi que le dédoublement des pics $\gamma(CH)$ (par suite d'un abaissement de symétrie), sont caractéristiques de la chélation de l'o-phénanthroline et du dipyridyle au métal par l'intermédiaire des atomes d'azote.

La fixation de l'oxyde de triphénylarsine sur l'ion métallique se traduit essentiellement par l'abaissement de la fréquence de vibration $\nu(AS-O)$.

TABLEAU I

Positionsen cm^{-1} et attributions proposées pour les principales fréquences d'absorption infrarouge

Composés	$\nu(M-O_t)$	$\nu(O-O)$	$\nu(M-F)+\nu(M\prec^{O}_{O})$	$\nu(M-O-M)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)$	$\gamma(C-H)a$	$\gamma(C-H)b$	$\delta(C-H)c$	$\nu(As-O)$
$\{Nb(O-O)F_3(phen)\}$		878TF	620ep;610TF; 560f;548F.		1630m	1525TF;1430TF.	862F	742m;726TF.		
$\{Ta(O-O)F_3(phen)\}$		853TF	620f;603m; 575TF;558F.		1628f	1522F;1427F.	872f; 853TF.	740f;721TF.		
$\{WO(O-O)F_3(phen)\}$	953TF	892F	620f;588m; 567m;555m;540F.		1628f	1522TF;1427TF.	872f; 850F.	735ep;721F.		
$\{phen,H_2O\}$		-	-		1618M	1503TF;1425TF.	853TF	736TF.		
$\{Nb_2O(O-O)_2F_4(bpy)_2\}$		883ep;876F	600TF;585f; 578f;540ℓ;525ep.	800ℓ	1612ep 1605m	1475m;1443F.		733m;775F.	1320F	
$\{Ta_2O(O-O)F_4(bpy)_2\}$		855m;872m	598m;566F;540ℓ.	832TF	1615m 1603F	1478m;1443F.		732m;773TF.	1323m	
$\{WO(O-O)F_2(bpy)\}$	966TF	890F	623F;590F; 568m;535m.		1613m 1604F	1482F;1444F.		732m;775TF.	1328m	
bpy	-	-	-		1578F	1458TF;1452TF.		755TF.		
$\{Nb(O-O)F_3(\phi_3AsO)_2\}$	-	870TF	603m;580TF;565ep.		-	- -				850TF
$\{Ta(O-O)F_3(\phi_3AsO)_2\}$	-	850TF	585f;553TF;525m.		-	- -				850TF
$\{WO(O-O)F_2(\phi_3AsO)_2\}$	970TF	890f	605m;575ep; 560TF;525m.		-	- -				848TF;875F
ϕ_3AsO	-	-	-	-	-	- -				880TF

a) déformations hors du plan du noyau central; b) déformations hors du plan de l'hétérocycle; c) déformations dans le plan des noyaux

TF : très forte; F : forte; m : moyenne; f : faible; ℓ : large.

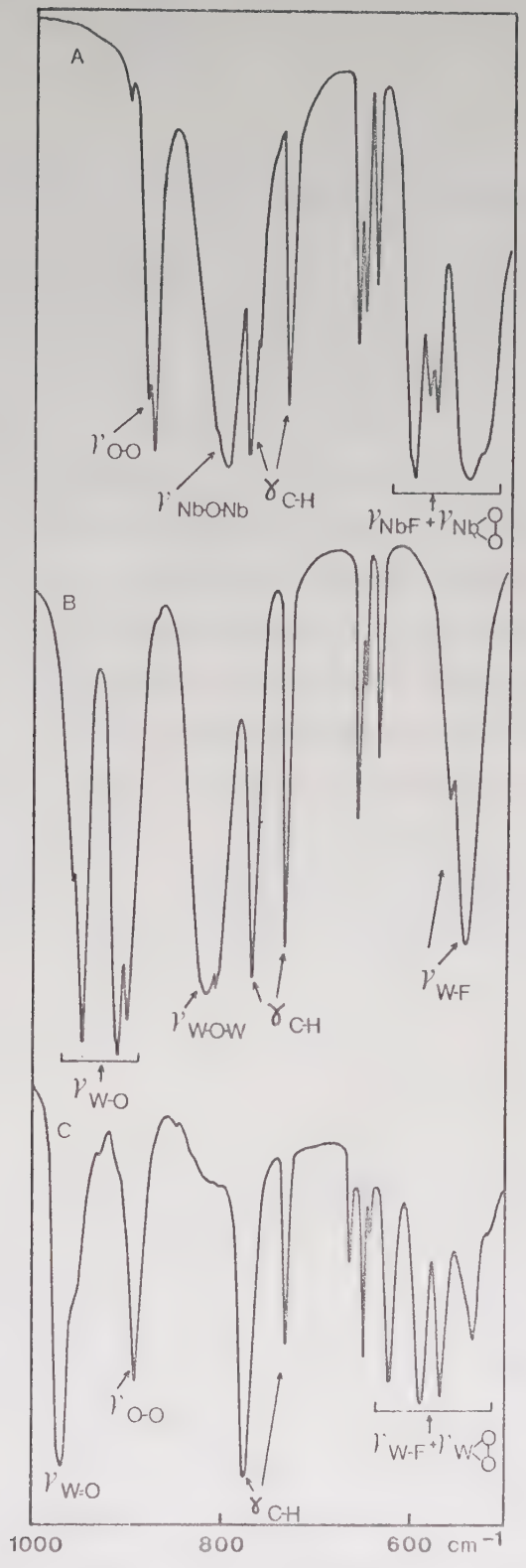


Fig. Spectres infrarouges dans la région 1000-500 cm^{-1}

A - $Nb_2O(O-O)_2F_4(bpy)_2$

B - $W_2O_5F_2(bpy)_2$

C - $WO(O-O)F_2(bpy)$

b) *partie inorganique*

La présence du groupe peroxo dans la sphère de coordination se manifeste par des maxima d'absorption situés vers 850-900 cm^{-1} d'une part et 500-620 cm^{-1} d'autre part, dus respectivement aux vibrations $\nu(O-O)$ et $\nu(M\langle^{O}_{O})$ (6,22,23). Cependant, l'assignation de ces dernières fréquences est rendue délicate par la présence, dans le même domaine, de plusieurs bandes intenses, non attribuables aux coordinats organiques, assignables aux vibrations $\nu(M-F)$. Pour les peroxydes de niobium et de tantale, aucune vibration de liaison à caractère multiple $\nu(M-O_t)$ n'a été décelée, alors qu'il apparaît une forte bande vers 960 cm^{-1} pour les dérivés du tungstène. Le pont M-O-M donne naissance à une absorption supplémentaire, large et très intense, pointée à 800 et 830 cm^{-1} respectivement sur les spectres des composés dimères du niobium et du tantale. Une liaison W-O-W avait également été proposée pour le complexe $\{W_2O_5F_2(bpy)_2\}$ récemment isolé au laboratoire. La figure permet de vérifier cette hypothèse.

Stéréochimie

Les comparaisons des fluorures et des oxydes, ou encore des oxydes dans lesquels on a remplacé partiellement des ions O^{2-} par des ions F^-, sont fructueuses dans la chimie de l'état solide. En chimie minérale moléculaire, ce peut être aussi intéressant, comme il a été signalé récemment (24). Les liaisons ion métallique - oxygène terminal, $M-O_t$, des complexes sont certainement plus courtes que les distances M-F; cependant, on peut étendre la notion d'oxoespèces de J. SELBIN (25) et P.C.H. MITCHELL (26) aux oxofluoro, oxoperoxo et oxofluoroperoxoespèces. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur poudres sont comparables pour une série de composés de formule générale $\{MO_x(O-O)_yF_zL_2\}$ avec x + y + z = 4 (tableau II). A l'ion *cis* dioxo WO_2^{2+}, peut être comparé l'oxoperoxocation $WO(O-O)^{2+}$ qui a probablement les deux coordinats O et (O-O) en position *cis*, comme on l'a démontré auparavant en solution par RMN (27) pour d'autres monoperoxocomposés et à l'état solide dans l'ion $\{MO(O-O)F_4\}^{2-}$ (28).

Les deux oxocations précédents sont des homologues de $Nb(O\text{-}O)F^{2+}$ et $Ta(O\text{-}O)F^{2+}$.

Ajoutons, d'autre part, que les composés moléculaires du tungstène sont originaux puisque seules étaient connues jusqu'à présent des espèces diperoxydées de formule $\{WO(O\text{-}O)_2L_2\}$ (11), correspondant à l'oxo-espèce WO_3.

Pour les composés ayant un atome d'oxygène ponté, un raisonnement similaire conduit à la comparaison des produits de formule $\{M_2O_x(O\text{-}O)_yF_zL_4\}$ où x + y + z = 7 (tableau III).

Nous avons vu que les spectres infrarouges révélaient la présence des ponts M-O-M. Pour nous assurer de la stéréochimie, la structure du complexe du niobium a été établie par diffraction X; elle révèle la présence de deux bipyramides pentagonales (schéma) dont les deux unités monomères sont reliées par un oxygène (angle NbONb voisin de 170°). Les coordinats O-O et F sont en position relative *cis* comme les deux atomes d'oxygène dans les composés dioxomolybdène et dioxo-tungstène.

On connaît ainsi les espèces pontées :

$O_2Mo\text{-}O\text{-}MoO_2$	1	(29)
$O_2W\text{-}O\text{-}WO_2$	2	(15)
$FOMo\text{-}O\text{-}MoOF$	3	(12)
$F(O\text{-}O)Nb\text{-}O\text{-}Nb(O\text{-}O)F$	4	(34)
$F(O\text{-}O)Ta\text{-}O\text{-}Ta(O\text{-}O)F$	5	(34)

On peut prévoir que d'autres espèces analogues puissent être isolées, comme par exemple FOM-O-MOF avec le tungstène, le niobium et le tantale; seules les conditions restent à trouver.

Ces dimérisations sont l'amorce de polymérisation d'anions (30,31). Les résultats complets de l'étude radiocristallographique du composé $\{Nb_2O(O\text{-}O)_2F_4(bpy)_2\}$ seront donnés ultérieurement (32).

Tableau II : Etude des diagrammes de diffraction de rayons X, des complexes monomères.

$\{WO_2F_2(\phi_3AsO)_2\}$	$\{WO(O-O)F_2(\phi_3AsO)_2\}$	$\{Nb(O-O)F_3(\phi_3AsO)_2\}$	$\{Ta(O-O)F_3(\phi_3AsO)_2\}$	$\{NbOF_3(\phi_3AsO)_2\}$ (a)	$\{TiF_4(\phi_3AsO)_2\}$ (a)
8,66 TF	8,65 TF	8,67 TF	8,66 ep.	8,68 F	8,56 F
-	-	8,51 ep.	8,51 TF		
8,28 F	8,28 F	8,27 F	8,28 ep.	8,28 m	8,22 m
7,04 TF	7,07 TF	7,03 TF	7,06 TF	7,06 TF	6,98 F
6,36 m	6,39 m	6,33 m	6,35 m	6,34 m	6,28 m
5,29 m	5,27 m	5,29 m	5,30 m	5,30 m	5,24 f
4,86 f	4,83 f	4,86 f	4,86 f	4,86 f	4,80 f
4,55 m	4,54 m	4,54 m	4,56 m	4,55 F	4,52 F
4,45 m	4,44 F	4,48 m	4,48 m	4,48 m	4,42 F
4,29 F	4,32 TF	4,28 TF	4,29 F	4,29 TF	4,25 TF
4,21 m	4,23 m	4,24 ep.	4,25 F	4,21 ep	4,18 f
4,13 m	4,14 m	4,13 m	4,14 m	4,14 m	4,11 m
3,96 f	3,95 f	3,97 f	3,96 f	3,96 f	3,92 f
3,78 f	3,79 m	3,79 m	3,79 m	3,79 m	3,75 m
3,61 m	3,63 f	3,60 m	3,60 m	3,59 m	3,57 m
3,52 f	3,51 f	3,52 f	3,53 m	3,52 m	3,48 m
3,38 m	3,38 f	3,39 f	3,40 m	3,40 m	3,36 f

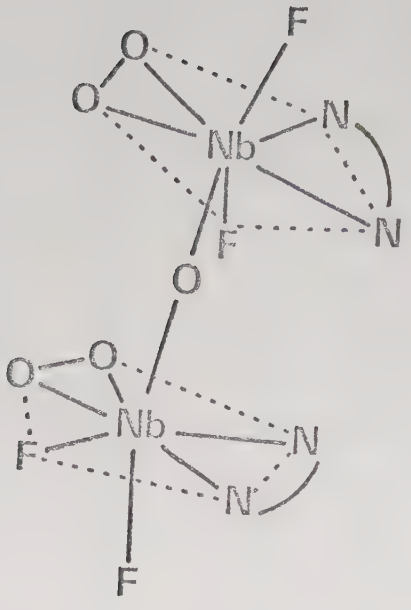
T.F. : très fort; F : fort; m : moyen; f : faible; ép.: épaulement.

a) réf. 33.

Tableau III : Etude des diagrammes de diffraction de rayons X, des complexes dimères.

$\{W_2O_5F_2(bpy)_2\}$		$\{Ta_2O(O-O)_2F_4(bpy)_2\}$		$\{Nb_2O(O-O)_2F_4(bpy)_2\}$		$\{Mo_2O_3F_4(bpy)_2\}$
9,21	m	9,17	m	9,20	m	9,21 f
7,85	F	7,83	F	7,83	F	7,84 m
7,63	F	7,67	TF	7,63	TF	
7,48	F	7,52	ep.	7,53	ep.	7,39 TF
6,69	m	6,73	m	6,74	m	6,59 m
6,09	TF	6,12	TF	6,11	TF	6,08 TF
5,88	f	5,87	f	5,87	f	5,84 tf
5,20	m	5,21	F	5,21	m	5,19 m
4,43	TF	4,42	TF	4,42	TF	4,43 F
4,29	m	4,30	f	4,31	f	4,30 m
4,18	f	4,21	f	4,20	f	4,22 f
4,03	m	4,06	f	4,06	f	4,06 f
3,68	f	3,70	f	3,70	f	
3,64	m	3,65	f	3,66	f	
3,61	ep.	3,62	f	3,63	f	3,59 f
3,53	m	3,54	m	3,54	m	3,56 m
3,45	TF	3,46	TF	3,46	TF	3,45 TF
3,33	f	3,34	f	3,34	f	3,33 f
3,23	m	3,22	m	3,22	m	3,22 m
3,05	f	3,06	m	3,06	m	3,06 f

T.F. : très fort; F : fort; m : moyen; f : faible; ép. épaulement.



CONCLUSION

Nous avons synthétisé les premiers peroxydes moléculaires du niobium(V) et du tantale(V). Ceux-ci sont obtenus par action, en milieu organique, de coordinat neutre sur les aquoanions décrits dans le premier chapitre.

Les monomères de formule générale $\{M(O\text{-}O)F_3(AA)\}$ et $\{M(O\text{-}O)F_3L_2\}$ (AA : phénanthroline, L : oxyde de triphénylarsine) ont été caractérisés avec le niobium et le tantale. Ces derniers sont comparés aux dérivés isoélectroniques homologues du tungstène, $\{WO(O\text{-}O)F_2(AA)\}$ et $\{WO(O\text{-}O)F_2L_2\}$.

Un pont Nb-O-Nb ou Ta-O-Ta a été mis en évidence dans les composés originaux, dimères, isotypes de formule $\{(bpy)F_2(O\text{-}O)MOM(O\text{-}O)F_2(bpy)\}$ (bpy : bipyridyle). La détermination radiocristallographique de l'un d'entre eux montre l'existence de deux bipyramides pentagonales liées par un sommet.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Préparations

Au complexe de départ dissous dans l'acétonitrile est ajouté le coordinat organique (dans la proportion 2:1 par rapport à la stoechiométrie finale) dissous dans le même solvant. La précipitation est presque immédiate. La poudre cristalline obtenue est filtrée sur fritté, lavé avec de l'acétonitrile et séché sous vide (P_4O_{10}). Ces composés, stables à l'air ambiant (voir discussion) sont de couleur jaune avec le niobium et blanche avec le tantale. Dans le cas du tungstène, ils présentent une légère coloration jaune. Leur faible solubilité dans les solvants organiques n'a pas permis une étude RMN ^{19}F.

2. Résultats analytiques

{$Nb(O-O)F_3(phen)$} :

Calc.% :	C	39,79	H	2,21	N	7,74	F	15,75	O"peroxo"	4,42
Tr.% :		40,2		2,5		8,0		15,1		4,4

$\{Nb_2O(O\text{-}O)_2F_4(bpy)_2\}$:

Calc.% :	C	36,70	N	8,56	F	11,62	O"peroxo"	4,89	
Tr.% :		37,3		8,3		11,5		4,7	

$\{Nb(O\text{-}O)F_3(\phi_3AsO)_2\}$:

Calc.% :	C	52,27	H	3,63	F	6,90	O"peroxo"	1,93	
Tr.% :		51,5		3,8		7,3		1,9	

$\{Ta(O\text{-}O)F_3(phen)\}$:

Calc.% :	C	32,01	H	1,78	N	6,22	F	12,66	O"peroxo"	3,55
Tr.% :		32,8		2,0		6,2		11,6		3,5

$\{Ta_2O(O\text{-}O)_2F_4(bpy)_2\}$:

Calc.% :	C	28,56	H	1,90	N	6,66	F	9,04	O"peroxo"	3,81
Tr.% :		29,1		2,2		6,3		9,5		3,7

$\{Ta(O\text{-}O)F_3(\phi_3AsO)_2\}$:

Calc.% :	C	47,24	H	3,20	F	6,23	O"peroxo"	1,75	
Tr.% :		47,0		3,4		6,1		1,7	

$\{WO(O\text{-}O)F_2(bpy)\}$:

Calc.% :	C	28,17	N	6,57	F	8,92	O"peroxo"	3,75	
Tr.% :		29,0		6,7		8,4		3,7	

$\{WO(O\text{-}O)F_2(\phi_3AsO)_2\}$:

Calc.% :	C	47,24	H	3,2	F	4,16	O"peroxo"	1,75	
Tr.% :		46,7		3,5		4,4		1,7	

BIBLIOGRAPHIE

1. J.E. GUERCHAIS, R. ROHMER, C.R.Acad.Sci.,1964,259,1135.
2. J.E. GUERCHAIS, B. SPINNER, R. ROHMER, Bull.Soc.chim.France,1965,p.55.
3. A. PICCINI, Z.anorg.Chem.,1892,2,21.
4. C.W. BALKE, E.F. SMITH, J.amer.chem.Soc.,1905,27,1140.
5. W.P. GRIFFITH, T.D. WICKINS, J.Chem.Soc.(A),1967,p.590.
6. a) J.E. GUERCHAIS, B. SPINNER, Bull.Soc.chim.France,1965,p.1122.
   b) R.N. SHCHELOKOV, E.N. TRAGGIM, M.A. MICHNIK, K.I. PETROV, Russian J. of Inorg.Chem.,1972,17,1270.
7. C. DJORDJEVIC, N. VULETIC, Inorg.Chem.,1968,7,1864.
8. R. MATHERN, R. WEISS, R. ROHMER, Chem.Comm.,1969,p.70.
9. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, J.the Less-comm.Metals,1973,32,155.
10. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, J.Fluorine Chem.,1974,4,47.
11. a) H. MIMOUN, I. SEREE de ROCH, L. SAJUS, Bull.Soc.chim.France,1969,p.1481.
    b) R. KERGOAT, J.E. GUERCHAIS, C.R.Acad.Sci.,1969,268,2304.
12. R. KERGOAT, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.France,1972,p.1746.
13. J. SALA-PALA, J.E. GUERCHAIS, J.Mol.Struct.,1974,20,169.
14. R. KERGOAT, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.France,1970,p.2932.
15. R. KERGOAT, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.France,1973,p.494.
16. R.J. WOODRUFF, J.L. MARINI, J.P. FALKER Jr.,Inorg.Chem.,1964,3,687.
17. W.M. CARMICHAEL, D.A. EDWARDS, R.A. WALTON, J.Chem.Soc.(A),1966,p.97.
18. A.A. SCHILT, R.C. TAYLOR, J.Inorg.Nucl.Chem.,1959,9,211.
19. D.H. BUSCH, J.C. BAILAR Jr., J.amer.Chem.Soc.,1956,78,1137.
20. N.P. CRAWFORD, A. MELSON, J.Chem.Soc.(A),1969,p.427.
21. C.P. SINHA, Spectrochim.Acta,1964,20,879.
22. W.P. GRIFFITH, J.Chem.Soc.,1964,p.5248.

23. W.P. GRIFFITH, T.D. WICKINS, J.chem.Soc.(A),1968,p.397.
24. J.E. GUERCHAIS, "First international conference on the chemistry and use of molybdenum" READING,1973.
25. J. SELBIN, J.Chem.Educ.,1964,41,86.
26. P.C.H. MITCHELL, Quart.Rev.,1966,20,103.
27. J.Y. CALVES, J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.France,1973,p.1220.
28. D. GRANDJEAN, R. WEISS, Bull.Soc.chim.France,1967,p.3044.
29. F.A. COTTON, S.M. MOREHOUSE, J.S. WOOD, Inorg.Chem.,1964,3,1603.
30. A. GOIFFON, B. SPINNER, Réunion de chimie, Oran, mai 1974.
31. P. SOUCHAY, Ions minéraux condensés, Ed. Masson,1969.
32. A.J. EDWARDS, D.R. SLIM (à paraître).
33. J. SALA-PALA, Thèse, doctorat ès-sciences physiques,1974,Brest.
34. J.Y. CALVES, J. SALA-PALA, J.E. GUERCHAIS, A.J. EDWARDS, D.R. SLIM., Bull.Soc.chim.,1975,p.517.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a été consacré à l'étude de la géométrie et de la rigidité de composés originaux "oxofluoro" et "peroxofluoro" du niobium(V), tantale(V), molybdène(VI) et tungstène(VI). Nous nous proposons, dans le cadre de cette conclusion, de résumer brièvement les résultats obtenus en essayant notamment de rationaliser les observations concernant la rigidité des entourages en question.

On sait que l'addition de fluorure alcalin MF à des solutions fluorhydriques de MoO_3 et WO_3 conduit aux composés $M_2\{MoO_2F_4\}$ et $M_2\{WO_2F_4\}$. De la même façon, à partir de WO_3, Nb_2O_5 et $TaCl_5$, et en opérant dans des mélanges $HF-H_2O_2$, on obtient $M_2\{WO(O-O)F_4\}$, $M_2\{Nb(O-O)F_5\}$ et $M_2\{Ta(O-O)F_5\}$. Ces dérivés présentent le gros inconvénient d'être pratiquement insolubles en milieu non-aqueux. Afin de remédier à cette difficulté, nous avons utilisé un cation organique, l'ion tétraéthylammonium $\{(C_2H_5)_4N\}^+$. Ce choix s'est avéré particulièrement judicieux car il nous a mené aux ions $\{MoO_2F_3(H_2O)\}^-$, $\{WO_2F_3(H_2O)\}^-$, $\{WO(O-O)F_3(H_2O)\}^-$, $\{Nb(O-O)F_4(H_2O)\}^-$ et $\{Ta(O-O)F_4(H_2O)\}^-$. Les sels ainsi obtenus, de stoechiométrie différente de celle trouvée avec les cations alcalins, présentent l'avantage d'avoir une forte réactivité chimique et d'offrir une grande facilité de manipulation en milieu organique.

Après avoir consacré le premier chapitre à l'étude des produits de départ signalés ci-dessus, nous avons analysé, dans une seconde partie, les substitutions simultanées de la molécule d'eau et d'un atome de fluor de l'anion $\{WO_2F_3(H_2O)\}^-$ par des bases conjuguées de β-dicétones.

Cette substitution conduit aux espèces $\{WO_2F_2(dicet)\}^-$ pour lesquelles nous avons proposé, tant à l'état solide qu'en solution, une forme *cis*-dioxo *trans*-difluoro, à l'inverse de ce qui se passe dans de

nombreux dérivés dihalogénés de type $\{MX_2(dicet)_2\}$ où les deux ligands X sont en position relative *cis*. Cette différence provient, selon toute vraisemblance, de l'effet *trans* des liaisons métal-oxygène terminal, liaisons qui présentent un fort caractère de multiplicité. Afin d'éliminer l'hypothèse d'échanges rapides (à l'échelle du temps de la RMN) pouvant entraîner l'équivalence magnétique des noyaux de fluor liés au métal, nous avons préparé les dérivés chlorés homologues $\{WO_2Cl_2(dicet)\}^-$ et examiné les équilibres de redistribution entre les espèces fluorés et chlorés. L'espèce mixte $\{WO_2FCl(dicet)\}^-$ étant en équilibre dynamique lent avec les deux anions qui lui ont donné naissance, on peut conclure à l'absence de dissociations rapides. D'autre part, la complexation par une dicétone asymétrique entraîne la diastéréotopie des fluors de l'ion $\{WO_2F_2(dicet)\}^-$. Cette non-équivalence permet d'écarter l'hypothèse d'éventuels processus d'échanges aussi bien inter qu'intramoléculaires, et confirme la rigidité de la molécule.

Le remplacement d'un atome d'oxygène par un groupement peroxo, nous a conduit à étudier les anions $\{WO(O-O)F_2(dicet)\}^-$. A partir de considérations sur les déplacements chimiques des signaux RMN des fluors liés au métal, nous avons retenu comme modèle celui d'une structure bipyramidale pentagonale. Dans cette hypothèse, l'un des carbonyles se situe toujours en *trans* de la liaison tungstène-oxygène terminal,et l'autre en *cis* ou *trans* du peroxyde, coordinat qui n'est pas un donneur π. Il apparaît alors, en solution, deux ou quatre isomères géométriques selon que la dicétone est symétrique ou non.

Cependant, comme dans les dioxocomposés, un doute subsistait quant à l'équivalence magnétique fortuite des atomes de fluor de l'un des isomères (où des couples d'isomères si le coordinat est dissymétrique). La fixation d'une dicétone asymétrique entraînant la présence de fluors diastéréotopes, confirme à nouveau la rigidité de l'entourage. En ce qui concerne l'autre couple d'isomères, l'asymétrie autour du métal, alliée à celle du coordinat organique conduit à l'observation d'antipodes optiques. Si la dicétone est un mélange racémique, les signaux des fluors liés au métal sont dédoublés. On peut alors entrevoir la possibilité de déterminer, par RMN, la pureté optique des molécules organiques, ce qui est peu courant par cette méthode.

Parallèlement aux complexes du tungstène, nous nous sommes intéressé à ceux du niobium et du tantale, dont les réactivités sont en bien des points comparables, mais dont la chimie est beaucoup moins développée par suite de difficultés d'ordre synthétique, dues à des réactions de polymérisations. Alors qu'un nombre très restreint de peroxydes étaient connus avec ces ions métalliques, nous avons caractérisé deux séries de chélates de formule générale $Et_4N\{M(O\text{-}O)F_3(dicet)\}$ (M = Nb, Ta). Bien que l'établissement de la structure par diffraction de rayons X de l'un d'entre eux n'ait permis d'aboutir qu'à une répartition statistique du groupement peroxyde et des fluors, l'étude des solutions s'accorde avec une géométrie rigide, de type antiprisme à bases carrée et triangulaire, pour laquelle deux isomères existent si la dicétone n'est pas symétrique.

Au début de ce mémoire nous avons souligné la stéréolabilité potentielle des espèces heptacoordinées en solution. Aussi, la rigidité des dérivés que nous avons isolé peut-elle paraître surprenante. Elle peut toutefois s'expliquer par la présence de coordinats bidentés dans la sphère de coordination de l'ion métallique : le groupement peroxo et la β-dicétone qui, agissant telles des tenailles, empêchent les déformations possibles avec les ligands monodentés.

La molécule d'eau des ions complexes de départ a été remplacée par des coordinats neutres monodentés L (oxyde de triméthylphosphine ou oxydes d'amines aromatiques diversement substitués) qui présentent l'avantage de constituer des sondes supplémentaires en RMN. Nous avons ainsi examiné les ions monovalents de formule générale $\{MoO_2F_3L\}^-$, $\{WO_2F_3L\}^-$, $\{WO(O\text{-}O)F_3L\}^-$, $\{Nb(O\text{-}O)F_4L\}^-$ et $\{Ta(O\text{-}O)F_4L\}^-$. Quelques composés représentatifs de chaque série ont été caractérisés à l'état solide,et redissous en milieu organique pour une étude structurale par RMN.

Les substitutions se font inévitablement en *trans* des atomes d'oxygènes terminaux. Dans les dérivés dioxo, la présence de deux liaisons à caractère multiple entraîne la labilité d'un atome de fluor, conduisant ainsi à des processus de dissociation et en particulier à la formation de composés moléculaires $MO_2F_2L_2$ (M = Mo, W). Les différentes espèces

résultant d'une redistribution des coordinats sur le centre *cis*-dioxo *trans*-difluoro, sont en équilibre dynamique rapide.

Avec les peroxoniobates et tantalates pour lesquels il n'y a pas d'oxygène terminal pour "fixer" la géométrie de l'entourage, deux isomères géométriques sont présents en solution. De plus, aucune liaison n'étant alors particulièrement labile, il n'apparaît pas de phénomènes de dissociation. Pour les complexes isolés avec les oxydes de picoline, l'un des isomères au moins est stéréolabile. Nous proposons un équilibre entre plusieurs structures de type antiprisme à bases carré et triangulaire. Cet équilibre est conditionné par la nature et la concentration du solvant. Cependant, si nous n'avons pas pu mettre en évidence la coordination de celui-ci au métal, son intervention dans la seconde sphère de coordination n'est pas à exclure. Il pourrait en résulter de faibles déformations - variables selon son pouvoir donneur et son encombrement stérique - se traduisant sur les spectres RMN par un changement apparent de la géométrie globale. Celle-ci pourrait ainsi être assimilée à une pseudo-coordinence huit, hypothèse tout à fait envisageable, compte tenu de la grosseur de l'ion métallique. L'absence d'un tel phénomène pour les oxoperoxotungstates peut s'expliquer par l'existence d'une "double liaison" métal-oxygène terminal, conduisant déjà à une pseudo-octacoordinence.

Nous nous sommes attaché ensuite à mettre en évidence un comportement original du coordinat oxalato, en pont bis-bidenté entre deux ions métalliques. Nous avons caractérisé ainsi les solides de formule générale $(Et_4N)_2\{X_2O_2MC_2O_4MO_2X_2\}$ (M = Mo, W; X = F, Cl). Les spectres infrarouges ont été analysés par comparaison à celui d'un dimère analogue de l'étain que nous avons étudié dans un travail antérieur et dont la structure par diffraction de rayons X a été établie.

Les spectres RMN des solutions des complexes fluorés ne présentent qu'un seul pic. Ceci ne permettant pas, en toute rigueur de prouver l'existence d'une structure dimère, par suite d'éventuels processus d'échanges. Nous avons réalisé des réactions de redistribution entre les composés homologues du molybdène et du tungstène. Il se forme en solution un hétérofluoroanion en équilibre dynamique lent avec les deux

homofluoroanions qui lui ont donné naissance. La constante d'équilibre a été évaluée.

D'autres réactions de redistribution, entre les dimères chlorés et fluorés d'un même métal, ont été également examinés. Toutes les espèces dimères mixtes intermédiaires contenant l'entité *cis* dioxo *trans* difluoro semblent pouvoir être identifiées en solution.

L'affinité préférentielle du fluor pour le tungstène a été mise en évidence par l'étude de réactions de redistribution entre le dimère fluoré du molybdène et le dimère chloré du tungstène ou l'inverse.

Nous nous sommes enfin intéressé à des peroxocomposés moléculaires obtenus par réactions, en milieu organique de coordinats neutres mono ou bidentés aux solutions des aquoanions de départ. Nous avons ainsi caractérisé les premiers peroxydes moléculaires du niobium et du tantale : $M(O\text{-}O)F_3(AA)$ et $M(O\text{-}O)F_3L_2$ (AA : phénanthroline, L : oxyde de triphénylarsine). Avec le tungstène des dérivés isoélectroniques de ceux du tantale, $WO(O\text{-}O)F_2(AA)$ et $WO(O\text{-}O)F_2L_2$, ont été également isolés. Deux espèces originales dimères, contenant un pont Nb-O-Nb ou Ta-O-Ta, ont également été mises en évidence par diffraction de rayons X dans les nouveaux composés isotypes de formule générale $\{(bpy)F_2(O\text{-}O)MOM(O\text{-}O)F_2(bpy)\}$ (bpy : bipyridile). La quasi-insolubilité de tous ces complexes moléculaires, en milieu organique, ne nous a pas permis d'en étudier la stéréochimie par RMN.

ANALYSES ET APPAREILLAGES

I. ANALYSES

Les dosages du fluor, du carbone, de l'azote, de l'hydrogène, du soufre, du phosphore, du molybdène et du tungstène ont été réalisés par microanalyse soit à Thiais (centre du CNRS), soit à Montpellier (service de L' ENSCM). Le microdosage du tungstène, du niobium et du tantale en présence de fluor n'est pas actuellement pris en charge .

En ce qui concerne l'ion O_2^{2-}, nous avons utilisé l'oxydation, soit par le permanganate, soit par l'iodure de potassium.

II. MESURES CONDUCTIMÉTRIQUES

Elles ont été réalisées avec un appareil TACUSSEL CD 6 AB, à la température ambiante pour des concentrations 10^{-3}M. La constante de la cellule a été calculée d'après des mesures effectuées sur des solutions titrées de chlorure de potassium. La conductivité spécifique de l'acétonitrile est de l'ordre de $10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

III. SPECTRES INFRAROUGES

Ils ont été enregistrés sur des appareils BECKMAN IR8 ou IR9 et PERKIN-ELMER 225. L'échantillon était placé en suspension dans le nujol ou dispersé dans une pastille de bromure de potassium (concentration habituelle égale à 1%).

Mesures radiocristallographiques

Pour les poudres cristallines, nous avons utilisé une chambre DEBYE-SCHERRER de 360 mm de circonférence. Les distances réticulaires correspondent à des mesures sur les diagrammes réalisés sur un diffractomètre CGR-Thêta 60. Les techniques utilisées pour la détermination des structures seront décrites dans des publications ultérieures.

Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés avec un appareil JEOL C60 HL (60 MHz pour le proton et 56,45 MHz pour le fluor), équipé d'une sonde à température variable. Pour le proton, les déplacements chimiques, mesurés par modulation du champ, sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé en référence interne. Pour le fluor, ils sont comptés positivement vers les champs forts par rapport à l'acide trifluoroacétique utilisé en référence externe. Pour mesurer la température, nous avons remplacé l'échantillon par un thermomètre WILMAD (précision ± 0,5°). Le spectre du complexe $Et_4N\{Ta(O-O)F_4(3-CH_3C_5H_4NO)\}$ a été enregistré sur un appareil CAMECA 250 (250 MHz).

Vu

Le Président du Jury :

Mr J. GUERCHAIS

Vu

Le Directeur
de l'UER Sciences
Matière et Mer

Mr .J. LE FLOCH

P/O le sous-directeur :

Vu et permis d'imprimer
BREST le 8 juillet 1975
Le Président de l'Université
de Bretagne Occidentale :

M. J. QUERRE